

# **SCHWINGUNGSSPEKTREN UND KRAFTKONSTANTEN VON POLYANIONEN MIT $M_6 O_{19}$ -GRUPPEN**

**Inaugural-Dissertation**

zur

**Erlangung der Doktorwürde**

des

**Fachbereichs Chemie**

**der Freien Universität Berlin**

vorgelegt von

**Horst Bierbüse**

aus Iserlohn

D 188

**1972**



# **SCHWINGUNGSSPEKTREN UND KRAFTKONSTANTEN VON POLYANIONEN MIT $M_6 O_{19}$ -GRUPPEN**

**Inaugural-Dissertation**

zur

**Erlangung der Doktorwürde**

des

**Fachbereichs Chemie**

**der Freien Universität Berlin**

vorgelegt von

**Horst Bierbüße**

aus Iserlohn



1. Gutachter: Prof. Dr. J. Fuchs
2. Gutachter: Prof. Dr. W. Schulze

Tag der mündlichen Prüfung: 28. August 1972

Tag der Promotion:

## Inhaltsverzeichnis

|                                                                                                                                          |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. Einleitung und Problemstellung . . . . .                                                                                              | 1  |
| 2. IR- und Ramanspektren von $K_8Nb_6O_{19}$ , $K_8Ta_6O_{19}$ ,<br>$[N(C_4H_9)_4]_2Mo_6O_{19}$ und $[N(C_4H_9)_4]_2W_6O_{19}$ . . . . . | 3  |
| 3. Struktur der Anionen $Nb_6O_{19}^{8-}$ , $Ta_6O_{19}^{8-}$ , $Mo_6O_{19}^{2-}$<br>und $W_6O_{19}^{2-}$ . . . . .                      | 13 |
| 4. Ermittlung von Kraftkonstanten aus den<br>Schwingungsfrequenzen . . . . .                                                             | 16 |
| 4.1. Allgemeines . . . . .                                                                                                               | 16 |
| 4.2. Symmetrie der $M_6O_{19}$ -Gruppen . . . . .                                                                                        | 23 |
| 4.3. Normalkoordinatenanalyse nach dem<br>Wilson-Verfahren . . . . .                                                                     | 25 |
| 4.3.1. Wahl der inneren Koordinaten und ihre<br>Verteilung auf die Symmetrieklassen<br>(Auswahlregeln) . . . . .                         | 25 |
| 4.3.2. Ableitung der Symmetriekoordinaten und<br>Charakterisierung der Schwingungsformen . . . . .                                       | 33 |
| 4.3.3. Bandenzuordnung . . . . .                                                                                                         | 55 |
| 4.3.4. Strukturparameter und G-Matrizen . . . . .                                                                                        | 61 |
| 4.3.5. Potentialfunktion und F-Matrizen . . . . .                                                                                        | 71 |
| 4.3.6. Rechenverfahren zur Lösung der<br>Säkulargleichung . . . . .                                                                      | 88 |
| 4.3.7. Ergebnisse der Rechnungen. Numerische<br>Werte der Kraftkonstanten . . . . .                                                      | 90 |

|                                        |     |
|----------------------------------------|-----|
| 5. Diskussion der Ergebnisse . . . . . | 117 |
| 6. Experimentelles . . . . .           | 122 |
| 7. Zusammenfassung . . . . .           | 124 |
| 8. Literaturverzeichnis . . . . .      | 126 |

## 1. Einleitung und Problemstellung

Die Elemente der V. und VI. Nebengruppe des Periodensystems bilden in alkalischer Lösung Oxoanionen  $M^V O_4^{3-}$  bzw.  $M^{VI} O_4^{2-}$ . Beim Ansäuern der Lösungen entstehen nicht die freien Säuren  $H_3MO_4$  bzw.  $H_2MO_4$ , sondern hochmolekulare wasserfreie oder wasserhaltige Oxide wie zum Beispiel  $CrO_3$  oder  $WO_3 \cdot 2H_2O$ . Die Säurezugabe bewirkt also stets einen Aggregationsvorgang.

Für das Chromatsystem ist der Mechanismus der Aggregationsprozesse weitgehend geklärt (1). Er besteht aus einfachen Folgen von Kondensationsreaktionen; über ein Di-, Tri- und Tetrachromation bildet sich das aus  $CrO_4$ -Tetraedern aufgebaute  $CrO_3$  (2). Da die anderen Elemente dieser Gruppen wegen ihres größeren Ionenradius nicht nur  $MO_4$ -Tetraeder, sondern auch  $MO_6$ -Oktaeder (teilweise auch  $MO_5$ -Gruppen (3)) ausbilden können, ist hier die Zahl der Reaktionsmöglichkeiten ungleich größer als beim Chromation. Obwohl in jedem System einige niedermolekulare Zwischenprodukte (Polyanionen) abgefangen und untersucht werden können, sind bisher viel zu wenig Strukturdaten bekannt, um Aussagen über den Verlauf der Aggregationsvorgänge machen zu können.

Die bisher bekannten Strukturdaten beruhen fast ausschließlich auf Röntgenstrukturuntersuchungen. Erst in jüngster Zeit wurden Versuche unternommen, auch aus Schwingungsspektren zu Aussagen über die Struktur von Polyanionen zu gelangen (4-9). Dabei wirken sich folgende Umstände erschwerend aus:

- 1.) Polyanionenstrukturen sind oft von niederer Symmetrie und die Zahl der am Aufbau beteiligten Atome ist sehr groß. Ihre Schwingungsspektren sind daher bandenreich.

- 2.) Die aus wäßriger Lösung kristallisierenden polysauren Salze sind meist stark kristallwasserhaltig. Das hat eine Verbreiterung der Absorptionsbanden zur Folge und die Spektren sind meist von geringer Qualität.
- 3.) Die an Polyanionen durchgeführten Strukturuntersuchungen sind zum größten Teil älteren Datums und nicht sehr genau. Bestimmt wurden in der Regel nur die Metallpositionen, nicht aber die Sauerstofflagen.
- 4.) Jedes Metallsäuresystem hat seine spezifischen Strukturtypen. So sind z.Bsp. im Molybdatssystem heptamere ( $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ ) und oktamere Anionen ( $\text{Mo}_8\text{O}_{28}^{4-}$ ) stabil, im Vanadatsystem dekamere ( $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ ), im Wolframatsystem bevorzugt dodekamere ( $\text{W}_{12}\text{O}_{42}^{12-}$ ).

Die einzige bisher bekannte Ausnahme zum letzten Punkt bildet die Hexametallatstruktur  $\text{M}_6\text{O}_{19}^{Z-}$ . Sie tritt sowohl im Niobat- als auch im Tantalatsystem auf, wie durch röntgenstrukturanalytische Untersuchungen von Lindquist und Mitarbeitern am  $\text{K}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  (10) und  $\text{Na}_7\text{HfNb}_6\text{O}_{19} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  (11) festgestellt wurde.

Kürzlich wurden nun auch vom Wolfram und Molybdän Verbindungen dargestellt, die  $\text{M}_6\text{O}_{19}$ -Ionen enthalten. Es sind die Tetra-  
butylammoniumsalze  $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_2\text{Mo}_6\text{O}_{19}$  (12) und  
 $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_2\text{W}_6\text{O}_{19}$  (13). Die Struktur des Wolframats wurde von Henning und Hüllen (14) röntgenstrukturanalytisch untersucht, dagegen sind vom Molybdat bisher keine Röntgen-  
daten bekannt.

In der vorliegenden Arbeit sollen die IR- und Ramanspektren der Verbindungen  $\text{K}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19}$  und  $\text{K}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19}$  sowie  $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_2\text{Mo}_6\text{O}_{19}$  und  $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_2\text{W}_6\text{O}_{19}$  registriert werden und die Anionen-  
banden mit Hilfe einer Normalkoordinatenanalyse den Metall-  
Sauerstoffvalenz- und Deformationsschwingungen zugeordnet werden. Am Schluß der Normalkoordinatenanalyse ergeben sich

die zugehörigen Kraftkonstanten. Außerdem sind zusätzliche Aussagen über die Struktur der untersuchten Verbindungen möglich.

Für die beiden Anionen  $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$  und  $\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{8-}$  haben bereits Spiro und Mitarbeiter (15) eine grobe Normalkoordinatenanalyse durchgeführt.

## 2. IR- und Ramanspektren von $\text{K}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19}$ , $\text{K}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19}$ ,

$[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_2\text{Mo}_6\text{O}_{19}$  und  $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_2\text{W}_6\text{O}_{19}$

Die IR- und Ramanspektren des Kaliumhexaniobats und Kaliumhexatantalats wurden bereits mehrfach in der Literatur beschrieben (15,16,17,8) und stimmen mit den von uns registrierten Spektren (Abb.1 bis 4) gut überein. Geringfügige Abweichungen können ihre Ursache im unterschiedlichen Hydratwassergehalt der verwendeten Proben haben.

Die Tabellen 1 und 2 zeigen eine Zusammenstellung der bisher veröffentlichten IR- und Ramandaten von Hexaniobaten und Hexatantalaten im Vergleich mit den eigenen Messungen. Die Beobachtung von Tobias (16) sowie Aveston und Johnson (17), daß die Ramanspektren der jeweiligen Verbindung sowohl im kristallinen Zustand als auch in wäßriger Lösung nahezu identisch sind, konnte von uns bestätigt werden. In Übereinstimmung mit Tobias (16) registrierten wir im Ramanspektrum des  $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$  zwei polarisierte Banden bei 896 und  $283\text{ cm}^{-1}$ . Eine weitere polarisierte Bande, die nach den Messungen von Spiro (15) im Bereich um  $500\text{ cm}^{-1}$  auftreten sollte, konnte nicht gefunden werden. Im Ramanspektrum des  $\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{8-}$  konnten wir nur die Linie bei  $871\text{ cm}^{-1}$  als polarisierte Bande identifizieren. Von Spiro (15) wurden dagegen noch zwei zusätzliche polarisierte Banden bei 475 und  $245\text{ cm}^{-1}$  angegeben.

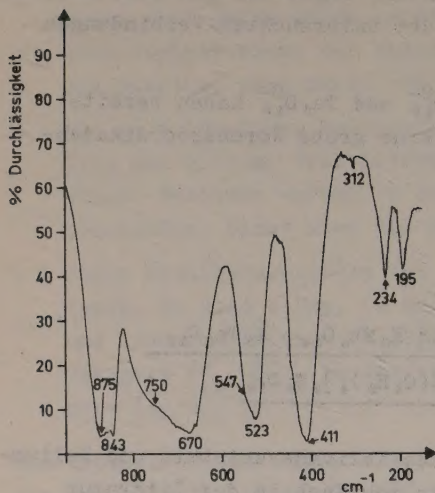


Abb. 1. IR-Spektrum von  $K_8Nb_6O_{19}$  (kristallin)

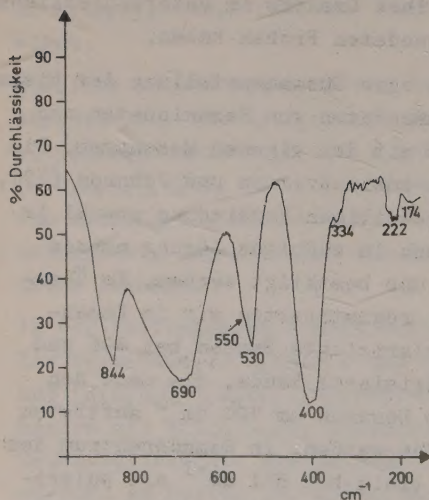


Abb. 2. IR-Spektrum von  $K_8Ta_6O_{19}$  (kristallin)

Abb. 3. RAMAN-Spektrum  
von  $K_8Nb_6O_{19}$  (kristallin)

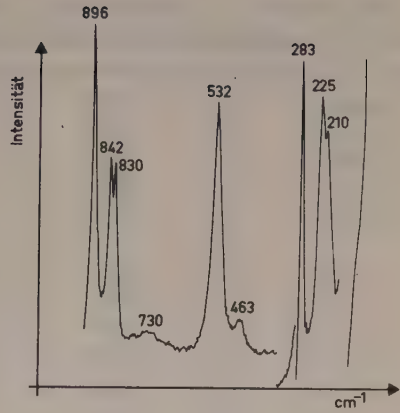


Abb. 4. RAMAN-Spektrum  
von  $K_8Ta_6O_{19}$  (kristallin)

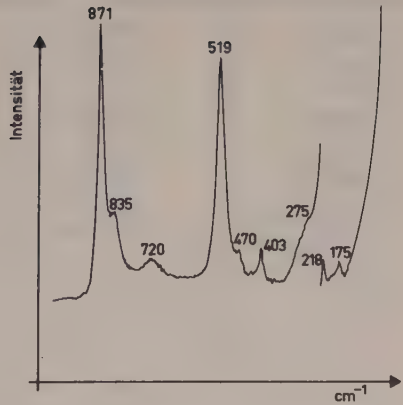


TABELLE 1 IR-Banden [ $\text{cm}^{-1}$ ]

| Spiro (15)<br>( $\text{K}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ ) | Muller (8)<br>( $\text{Na}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ ) | eigene Werte *)<br>( $\text{K}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) |
|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| 856                                                                               | 870<br>835                                                                         | 875 vs<br>843 vs                                                                      |
| 685                                                                               | 750<br>670                                                                         | 750 sh, b, s<br>670 vs                                                                |
| 523                                                                               | 530                                                                                | 547 sh<br>523 s                                                                       |
| 414                                                                               | 403<br>380<br>290<br>230<br>185<br>110                                             | 411 vs<br><br>312 w<br>234 s<br>195 s                                                 |

| Spiro (15)<br>( $\text{K}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ ) | Aveston (17)<br>( $\text{K}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ ) | Muller (8)<br>( $\text{Na}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ) | eigene Werte *)<br>( $\text{K}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| 845                                                                               | 843 s                                                                               | 840                                                                                | 844 s                                                                                 |
| 710                                                                               | 694 b                                                                               | 750<br>700                                                                         | 690 s                                                                                 |
| 543                                                                               | 535 m                                                                               | 535                                                                                | 550 sh<br>530 s                                                                       |
| 406                                                                               | 402 b<br>355 w                                                                      | 401<br>380<br>360<br>230<br>210<br>180<br>145                                      | 400 vs<br>334 m, sh<br>222 m<br>174 m, b                                              |

\*) Nur Schwingungen des Anions

TABELLE 2 Raman-Banden [ $\text{cm}^{-1}$ ]

| Spiro (15)<br>( $\text{K}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ ) | Tobias (16)<br>( $\text{K}_7\text{HfNb}_6\text{O}_{19} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ ) | Muller (8)<br>( $\text{Na}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ ) | eigene Werte *)<br>( $\text{K}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) |
|-----------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| 875                                                                               | 877                                                                                  | 906                                                                                | 896 (10)                                                                              |
| 823                                                                               | 823                                                                                  | 830                                                                                | 842 (3)<br>830 (3)                                                                    |
| 730                                                                               | 750                                                                                  | 680                                                                                | 730 (0,5) b                                                                           |
| 532                                                                               | 528                                                                                  | 525                                                                                | 532 (4)                                                                               |
| 495                                                                               | 475                                                                                  | 505                                                                                |                                                                                       |
| 460                                                                               | 435                                                                                  | 450                                                                                | 463 (0,8)                                                                             |
| 290                                                                               | 291                                                                                  | 290                                                                                | 283 (5)                                                                               |
| 220                                                                               | 219                                                                                  | 225                                                                                | 225 (4)                                                                               |
|                                                                                   |                                                                                      | 180                                                                                | 210 (3,5)                                                                             |
|                                                                                   |                                                                                      | 163                                                                                | (100)                                                                                 |

| Spiro (15)<br>( $\text{K}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ ) | Aveston (17)<br>( $\text{K}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ ) | Muller (8)<br>( $\text{Na}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ) | eigene Werte *)<br>( $\text{K}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| 860                                                                               | 860                                                                                 | 910<br>892                                                                         | 871 (10)                                                                              |
| 832                                                                               | 825                                                                                 | 830                                                                                | 835 (2)                                                                               |
| 740                                                                               | 742                                                                                 | 655                                                                                | 720 (0,4) b                                                                           |
| 520                                                                               | 516                                                                                 | 520                                                                                | 519 (6)                                                                               |
| 475                                                                               | 466                                                                                 | 490                                                                                | 470 (0,4)                                                                             |
| 415                                                                               | 415                                                                                 | 400                                                                                | 403 (0,5)                                                                             |
| 245                                                                               | 260                                                                                 |                                                                                    | 275 (1) sh                                                                            |
| 215                                                                               | 210                                                                                 | 235                                                                                | 218 (0,3)                                                                             |
|                                                                                   | 173                                                                                 | 183                                                                                | 175 (0,3)                                                                             |
|                                                                                   | 145                                                                                 |                                                                                    |                                                                                       |

\*) Nur Schwingungen des Anions

In Klammern ist die relative Intensität der Banden angegeben

Die IR-Spektren des Tetra-n-butylammonium-hexamolybdat und -wolframats wurden im Bereich von  $4000 - 200 \text{ cm}^{-1}$  schon von Fuchs und Jahr (12) publiziert. Die Aufnahmen zeichnen sich durch außergewöhnlich scharfe Banden aus, da beide Tetra-n-butylammoniumsalze im Gegensatz zu den vorher besprochenen Kaliumsalzen wasserfrei kristallisieren.

Durch Messungen im Bereich unterhalb  $200 \text{ cm}^{-1}$  konnte jetzt noch je eine IR-Bande zusätzlich registriert werden (Abb.5 u.6). Die Raman-Spektren dieser Substanzen, die im kristallinen und gelösten Zustand (Lösungsmittel Aceton) wieder nahezu identisch sind, zeigen die Abbildungen 7 bis 8. Polarisiert sind beim Molybdat die Banden bei  $980, 580$  und  $278 \text{ cm}^{-1}$ , beim Wolframats die Banden bei  $992, 557$  und  $230 \text{ cm}^{-1}$ .

Eine vollständige Zusammenstellung der IR- und Ramanbanden der vier Polyanionen zeigt Tabelle 3.

Abb. 5. IR-Spektrum von  
 $[N(C_4H_9)_4]_2Mo_6O_{19}$   
(kristallin)

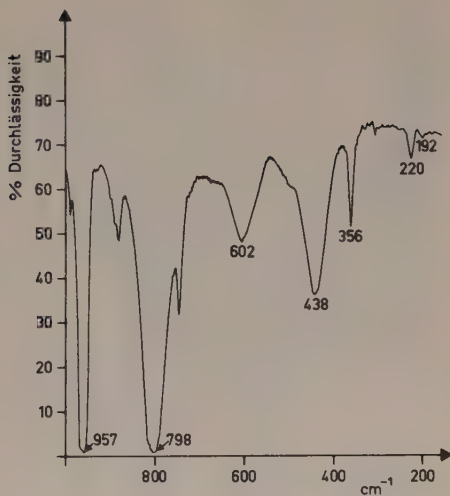
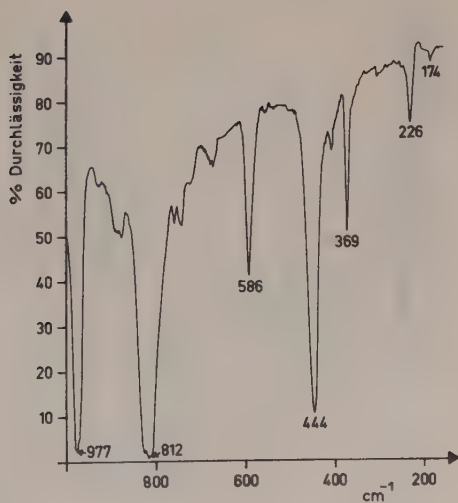


Abb. 6. IR-Spektrum von  
 $[N(C_4H_9)_4]_2W_6O_{19}$   
(kristallin)



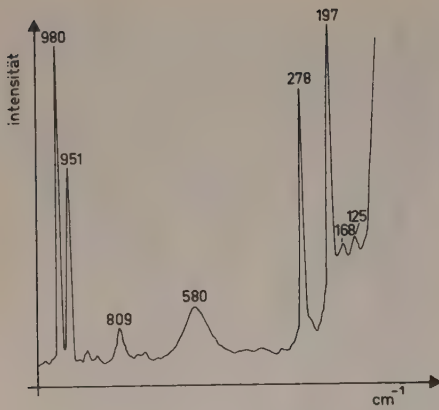


Abb. 7a. RAMAN-Spektrum  
von  $[N(C_4H_9)_4]_2Mo_8O_{19}$   
(kristallin)

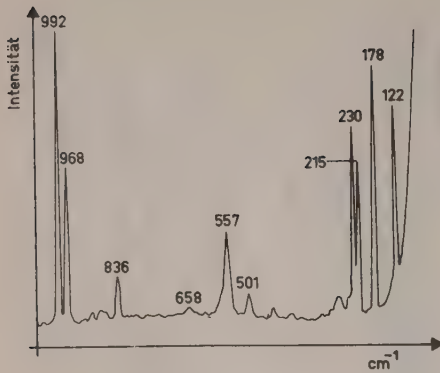


Abb. 8a. RAMAN-Spektrum  
von  $[N(C_4H_9)_4]_2W_6O_{19}$   
(kristallin)

Abb. 7b. RAMAN-Spektrum von  $[N(C_4H_9)_4]_2Mo_6O_{19}$  (gelöst in Aceton,  $a = I_{||}$ ,  $b = I_{\perp}$ ,  $x$  = Acetonbanden)

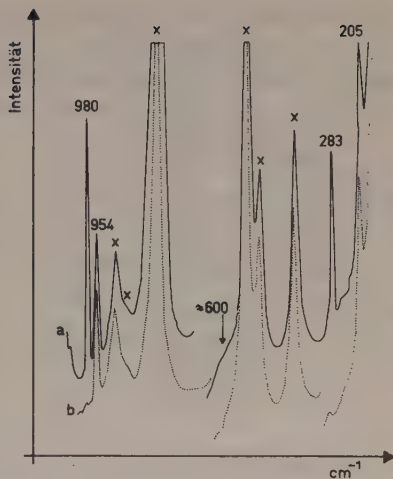


Abb. 8b. RAMAN-Spektrum von  $[N(C_4H_9)_4]_2W_6O_{19}$  (gelöst in Aceton,  $a = I_{||}$ ,  $b = I_{\perp}$ ,  $x$  = Acetonbanden)

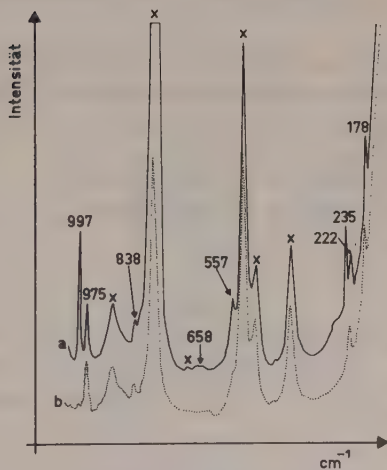


TABELLE 3 IR- und Ramanbanden der untersuchten Substanzen [ $\text{cm}^{-1}$ ]

1. IR-Spektren (Nur Schwingungen der Anionen<sup>\*)</sup>)

| $\text{K}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | $\text{K}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_2\text{Mo}_6\text{O}_{19}$ | $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_2\text{W}_6\text{O}_{19}$ |
|----------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| 875 vs (858)                                                   | 844 s                                                          | 957 vs                                                         | 977 vs                                                        |
| 843 vs                                                         |                                                                |                                                                |                                                               |
| 750 sh (710)                                                   | 690 s                                                          | 798 vs                                                         | 812 vs                                                        |
| 670 vs                                                         |                                                                |                                                                |                                                               |
| 547 sh (530)                                                   | 550 sh (540)                                                   | 602 m, b                                                       | 586 m                                                         |
| 523 s                                                          | 530 s                                                          |                                                                |                                                               |
| 411 vs                                                         | 400 vs                                                         | 438 s                                                          | 444 s                                                         |
| 312 w                                                          | 334 m, sh                                                      | 356 m                                                          | 369 w                                                         |
| 234 s                                                          | 222 m                                                          | 220 w                                                          | 226 w                                                         |
| 195 s                                                          | 174 w                                                          | 192 sh                                                         | 174 w                                                         |

Die eingeklammerten Zahlen sind durch Extrapolation erhaltene Mittelwerte der Wellenzahlen von aufgespaltenen Banden bzw. von Banden und zugehörigen Schultern

2. Raman-Spektren (Nur Schwingungen der Anionen<sup>\*)</sup>)

| $\text{K}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | $\text{K}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_2\text{Mo}_6\text{O}_{19}$ | $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_2\text{W}_6\text{O}_{19}$ |
|----------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| 896 (10) p                                                     | 871 (10) p                                                     | 980 (10) p                                                     | 992 (10) p                                                    |
| 842 (3)                                                        | 835 (2)                                                        | 951 (5)                                                        | 968 (4)                                                       |
| 830 (3)                                                        |                                                                |                                                                |                                                               |
| 730 (0,5) b                                                    | 720 (0,4) b                                                    | 809 (1)                                                        | 836 (1)                                                       |
| 532 (4)                                                        | 519 (7)                                                        |                                                                | 658 (0,2)                                                     |
| 463 (0,8)                                                      | 470 (0,4)                                                      | 580 (2) p                                                      | 557 (3) p                                                     |
|                                                                | 403 (0,5)                                                      |                                                                | 501 (1)                                                       |
| 283 (5) p                                                      | 275 (1) sh                                                     | 278 (7) p                                                      | 230 (5) p                                                     |
| 225 (4)                                                        | 218 (0,3)                                                      | 197 (10)                                                       | 215 (4)                                                       |
| 210 (3,5)                                                      | 175 (0,3)                                                      | 168 (3) b                                                      | 178 (7)                                                       |
| 100 ?                                                          |                                                                | 125 (3) b                                                      | 122 (5)                                                       |

\*) Die Banden des Kations  $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]^+$  wurden durch Vergleiche mit Spektren des Tetra-n-butylammoniumbromids identifiziert und nicht berücksichtigt.

### 3. Struktur der Anionen $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ , $\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{8-}$ , $\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}$ und $\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$

Die erwähnten röntgenographischen Strukturbestimmungen haben bewiesen, daß die Anionen des Hexaniobats (11), Hexatantalats (10) und Hexawolframats (14) im kristallinen Zustand aus separaten  $\text{M}_6\text{O}_{19}^{2-}$ -Einheiten aufgebaut sind, in denen die Metall- und Sauerstoffatome oktaedrisch angeordnet sind. Die sechs Metallatome bilden einen Oktaeder und jedes Metallatom ist wiederum oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen umgeben. Die sechs  $\text{MO}_6$ -Oktaeder sind dann in der Weise verknüpft, wie es Abbildung 9 für ideale oktaedrische Anordnung verdeutlicht:

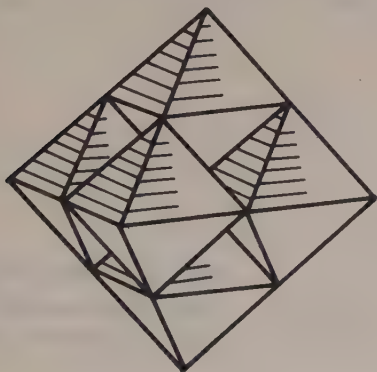


Abbildung 9. Oktaedrische Anordnung der  $\text{M}_6\text{O}_{19}$ -Gruppe

Jeder  $\text{MO}_6$ -Oktaeder besitzt mit vier anderen jeweils eine gemeinsame Kante und das zentrale Sauerstoffatom gehört allen sechs  $\text{MO}_6$ -Einheiten gemeinsam an.

Abbildung 10 zeigt den Aufbau der Verbindungen in einer anderen Darstellung. Man erkennt, daß zwölf Sauerstoffatome oberhalb der Kanten des Metalloktaeders liegen und eine Brücke zwischen jeweils zwei Metallatomen bilden (ver-

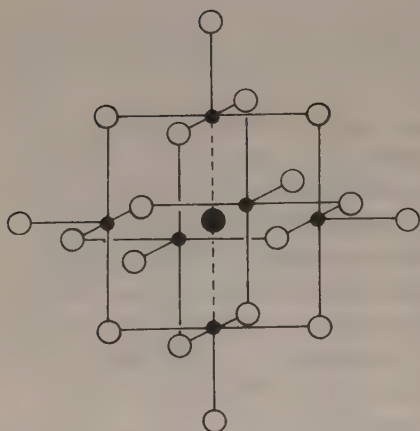


Abb. 10. Darstellung der Bindungen im  $M_6O_{19}^{Z-}$ -Anion (Idealfall)

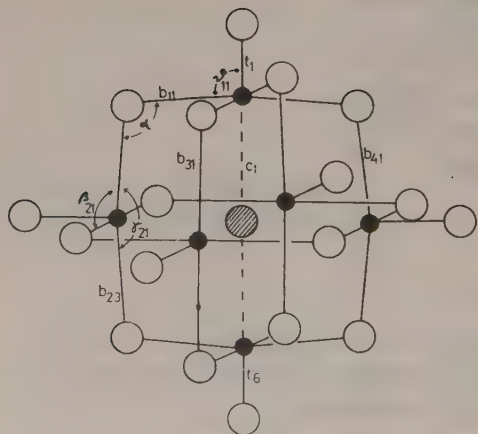


Abb. 11. Darstellung der Bindungen im  $M_6O_{19}^{Z-}$ -Anion (mit verzerrten Winkeln)

brückende Bindungen b). Außerdem ist jedes Metallatom mit einem endständigen Sauerstoffatom verbunden (terminale Bindungen t). Das neunzehnte Sauerstoffatom liegt gemäß (10, 11, 14) genau in der Oktaedermitte.

Die exakten Lagen der verbrückenden und endständigen Sauerstoffatome wurden von Lindquist (10, 11) und Hüllen (14) nicht bestimmt, jedoch muß man annehmen, daß das sechsfach koordinierte Sauerstoffatom im Zentrum eine Verzerrung der Struktur durch Aufweitung der zentralen Metall-Sauerstoffbindungen c bewirkt. Die Bindungswinkel  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\vartheta$  und  $\gamma$  (Abb. 11) weichen daher von  $90^\circ$  bzw.  $180^\circ$  ab. Abbildung 11 berücksichtigt diese Verzerrung und gibt die tatsächliche Struktur der Anionen  $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ ,  $\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{8-}$  und  $\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$  besser wieder.

Ein analoger Aufbau läßt sich auch für das röntgenstrukturanalytisch noch nicht untersuchte Hexamolybdat voraussagen, da seine IR- und Raman-Spektren den Spektren der drei anderen Verbindungen sehr ähnlich sind.

#### 4. Ermittlung von Kraftkonstanten aus den Schwingungsfrequenzen

##### 4.1. Allgemeines

##### a) Kraftkonstante und Schwingungsgleichung für ein zweiatomiges Molekül

Die Massen der Atome einer chemischen Verbindung, ihre geometrische Anordnung und die bei der Auslenkung der Atome aus der Gleichgewichtslage auftretenden Kräfte bestimmen die Schwingungsfrequenzen eines Atomverbandes. Da diese Kräfte bei der Auslenkung von Atomen entlang einer zwischen ihnen bestehenden chemischen Bindung oder bei der Verzerrung von Valenzwinkeln wirksam werden, stehen sie in enger Beziehung zu der Natur der chemischen Bindung. Ein Maß für die Größe dieser Kräfte sind die Kraftkonstanten.

Zum besseren Verständnis der Molekülschwingungen und zur Definition der Kraftkonstanten soll zunächst der einfache Fall eines zweiatomigen Moleküls betrachtet werden (18).

Sieht man von Änderungen der Elektronenenergie ab, so ist die potentielle Energie eines zweiatomigen Moleküls eine Funktion des Kernabstandes  $r$ . Sie besitzt in der Gleichgewichtslage beider Atome zueinander ein Minimum. Wird diese Gleichgewichtslage durch Verzerrung des Moleküls gestört, so tritt eine rücktreibende Kraft  $K$  auf, die in erster Näherung der Änderung des Kernabstandes  $\Delta r$  proportional ist. Der zugehörige Proportionalitätsfaktor  $f$  ist die Kraftkonstante:

$$K = f \cdot \Delta r \quad [1]$$

Daraus ergibt sich die potentielle Energie  $V$  durch Lösung

des Integrals

$$V = \int_0^{\Delta r} f \Delta r d(\Delta r)$$

$$V = \frac{1}{2} f (\Delta r)^2 \quad [2]$$

Die Abstandsänderung  $\Delta r$  setzt sich im Falle des Zweimassemodells aus den einzelnen Verrückungen der beiden Massenpunkte aus ihrer Gleichgewichtslage zusammen:

$$\Delta r = \Delta x_1 - \Delta x_2 \quad [3]$$

und man erhält für die potentielle Energie den Ausdruck

$$V = \frac{1}{2} f (\Delta x_1 - \Delta x_2)^2 \quad [4]$$

Auch die kinetische Energie  $T$  des betrachteten Systems ergibt sich aus den kinetischen Energien der einzelnen Massenpunkte:

$$T = \frac{1}{2} m_1 \left( \frac{d(\Delta x_1)}{dt} \right)^2 + \frac{1}{2} m_2 \left( \frac{d(\Delta x_2)}{dt} \right)^2 \quad [5]$$

Um nun eine Beziehung zwischen kinetischer und potentieller Energie abzuleiten, soll die Schwingung einer Masse  $m_1$ , die beispielsweise an einer Spiralfeder aufgehängt ist, betrachtet werden. Wird die  $m_1$  aus ihrer Ruhelage um die Strecke  $\Delta x_1$  entfernt, so gilt für die rücktreibende Kraft  $K_1$  das Hookesche Gesetz:

$$K_1 = - f_1 \cdot \Delta x_1 \quad [6a]$$

und die Newtonsche Kraftgleichung:

$$K_1 = m_1 \cdot b \quad [6b]$$

$b$  ist die Beschleunigung und ist definiert als die zweite Ableitung des Weges nach der Zeit:

$$K_1 = m_1 \frac{d^2(\Delta x_1)}{dt^2}$$

und es gilt

$$m_1 \frac{d^2(\Delta x_1)}{dt^2} + f_1 \Delta x_1 = 0 \quad [7]$$

Durch Vergleich mit den Ausdrücken für die kinetische und potentielle Energie

$$T = \frac{1}{2} m_1 \left( \frac{d(\Delta x_1)}{dt} \right)^2 \quad \text{und} \quad V = \frac{1}{2} f_1 (\Delta x_1)^2$$

erhält man aus Gleichung [7]

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial T}{\partial \left( \frac{d(\Delta x_1)}{dt} \right)} \right) + \frac{\partial V}{\partial (\Delta x_1)} = 0 \quad [8]$$

Gleichung 8 ist die Lagrangesche Bewegungsgleichung. Sie kann in der Form

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial T}{\partial \left( \frac{\partial (\Delta x_1)}{\partial t} \right)} \right) + \frac{\partial V}{\partial (\Delta x_1)} = 0 \quad [9]$$

auch auf zwei- oder mehratomige Moleküle übertragen werden, wenn sie für jedes Atom  $i$  gesondert angewandt wird.

Aus [4], [5] und [9] ergeben sich somit zwei Bewegungsgleichungen

$$m_1 \frac{d^2(\Delta x_1)}{dt^2} + f(\Delta x_1 - \Delta x_2) = 0 \quad [10]$$

$$m_2 \frac{d^2(\Delta x_2)}{dt^2} - f(\Delta x_1 - \Delta x_2) = 0 \quad [11]$$

für ein zweiatomiges Molekül.

Da das System keine Translationsbewegungen ausführen soll, muß der Schwerpunkt in Ruhe bleiben:

$$m_1 \Delta x_1 + m_2 \Delta x_2 = 0 \quad [12]$$

Eliminiert man  $\Delta x_2$  unter Benutzung von [12] aus [10], so folgt

$$\frac{d^2(\Delta x_1)}{dt^2} + f \Delta x_1 \left( \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) = 0 \quad [13]$$

Die Bewegung einer schwingenden Masse entspricht der Bewegung der Projektion eines mit konstanter Winkelgeschwindigkeit  $\omega$  auf einem Kreis mit dem Radius A umlaufenden Körpers und man kann zur Lösung der Differentialgleichung [13] den Ansatz

$$\Delta x_1 = A_1 \cos 2\pi \nu t \quad [14a]$$

$$\text{bzw. } \Delta x_2 = A_2 \cos 2\pi \nu t \quad [14b]$$

verwenden.  $\nu$  ist die Frequenz der Schwingung und  $A_1$  bzw.  $A_2$  ihre Amplitude für die Massen  $m_1$  und  $m_2$ .

Einsetzen von [14a] in [13] und ausführen der Differentiation führt zu der Gleichung

$$-4\pi^2 \nu^2 + f \left( \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) = 0 \quad [15]$$

Setzt man für  $4\pi^2 \nu^2 = \lambda$  und rechnet mit den reziproken Massen  $\mu_i$ , so erhält man

$$\lambda = f (\mu_1 + \mu_2) \quad [16]$$

Mit Gleichung [16] kann man aus der gemessenen Schwingungsfrequenz  $\nu$  die Kraftkonstante  $f$  berechnen. Da Kraftkonstanten die Dimension  $[\text{mdyn}/\text{\AA}]$  haben und aus den IR- und Ramanspektren anstelle der Frequenzen  $\nu[\text{sec}^{-1}]$  üblicherweise die Wellenzahlen  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$  entnommen werden, ergibt sich für  $\lambda$  in Gleichung [16]

$$\lambda = \frac{4\pi^2 c^2 10^{-5}}{N_L} \tilde{\nu}^2 = 0,5891 \cdot 10^{-6} \tilde{\nu}^2$$

wobei die Massen der Atome in relativen Atomgewichtseinheiten angegeben werden müssen.

#### b) Die Koordinaten

Die Verrückungen der Atome aus ihrer Gleichgewichtslage wurden im vorigen Abschnitt mit  $\Delta x_1$  und  $\Delta x_2$  bezeichnet. Damit wurden die Bewegungen der Atome durch kartesische Koordinaten beschrieben. Es ist jedoch zweckmäßiger statt dessen gewisse Linearkombinationen der kartesischen Koordinaten zu wählen, die den Vorstellungen von der chemischen Bindung gerecht werden. Sie beschreiben Abstandsveränderungen chemisch gebundener Atome und Veränderungen von Valenzwinkeln. Da sie nur die inneren Schwingungen des Moleküls wiedergeben, nennt man sie innere Koordinaten. Die Bewegung der Atome erfolgt entweder in der Bindungsrichtung (Valenzschwingung) oder senkrecht dazu (Deformationsschwingung), so daß die Auslenkung des Atoms die größtmögliche Veränderung der inneren Koordinate bewirkt. Beim betrachteten zweiatomigen Molekül ist die innere Koordinate  $\Delta r$  eine Linearkombination aus  $\Delta x_1$  und  $\Delta x_2$  (vgl. Gleichung [3]). Aus inneren Koordinaten lassen sich durch lineare Kombination Symmetriekoordinaten aufbauen, die die Schwingungstypen des Moleküls und ihre Symmetrie berücksichtigen. Sie verdeutlichen in guter Näherung die Bewegungsrichtung der Atome im Verlauf der Schwingung. Die für ihren Aufbau aus den inneren Koordinaten nötigen Kombinationskoeffizienten ergeben sich aus gruppentheoretischen Überlegungen. Kann man schließlich für die Schwingung neben der Bewegungsrichtung noch quantitativ die Größe der Auslenkung der Atome angeben, so erhält man die Normalkoordinaten. Die Normalkoordinaten beschreiben die Normalschwingungen des Moleküls, denen im Infrarot die Grundfrequenzen entsprechen.

c) Die Schwingungsgleichung für mehratomige Moleküle

Bei der Aufstellung der Schwingungsgleichung für mehratomige Moleküle kann man prinzipiell ebenso verfahren wie im Fall des Zweimassemodells. Ein Molekül, das aus  $N$  Atomen besteht, kann  $3N - 6$  oder, wenn es linear gebaut ist,  $3N - 5$  Normalschwingungen ausführen. Man würde somit ein Gleichungssystem von  $3N - 6$  bzw.  $3N - 5$  linearen homogenen Gleichungen erhalten. Nach der Theorie der linearen homogenen Gleichungssysteme (19) muß die Determinante den Wert Null annehmen, um nicht triviale Lösungen (Lösungen  $\neq 0$ ) zu ergeben. Da für ein gegebenes System die Kraftkonstanten und Atommassen festliegen, kann diese Bedingung nur für ganz bestimmte Werte von  $\nu$  erfüllt werden, d.h. nur bei gewissen Frequenzen  $\nu$  ist eine gleichzeitige einfache harmonische Bewegung aller Teilchen des Systems möglich. Diese Frequenzen sind die Normalschwingungen. Bei einer Normalschwingung schwingen alle Atome des Moleküls mit gleicher Frequenz aber aufgrund der verschiedenen Massen mit verschiedener Amplitude (Gleichungen [14] und [15]). Entwickelt man die Determinante, so ergibt sich eine Schwingungsgleichung  $(3N - 6)$ -ter bzw.  $(3N - 5)$ -ter Ordnung für die Ausdrücke  $\lambda$  (vgl. [15] u. [16]).

Für größere Moleküle ist das angegebene Verfahren jedoch zu umständlich und man benutzt daher die einfachere G,F-Matrixmethode von E.B.Wilson jun. (20). Die Matrix G (Matrix der kinetischen Energie) wird aus den inneren Koordinaten abgeleitet und enthält Kernabstände, Valenzwinkel und Massen. Die Matrix F (Matrix der potentiellen Energie) ergibt sich aus der gewählten Potentialfunktion und enthält die Kraftkonstanten.

Zu der entsprechenden Schwingungsgleichung  $(3N - 6)$ -ter bzw.  $(3N - 5)$ -ter Ordnung gelangt man bei dem Wilson-Verfahren durch Entwicklung der Säkulardeterminante [17].

$$\det |GF - E\lambda| = 0 \quad [17]$$

$E$  = Einheitsmatrix

$$\lambda = \frac{4\pi^2 c^2 10^{-5}}{N_L} \nu^2$$

Die Matrizen  $G$  und  $F$  sind quadratisch und symmetrisch. Ihre Ordnung ist durch die Anzahl der Normalschwingungen gegeben. Die Kraftkonstantenberechnung erfordert also im Prinzip die Lösung einer Gleichung, deren Ordnung gleich der Zahl der Normalschwingungen ist. Um das Problem zu vereinfachen, kann man mit Hilfe eingehender Symmetriebetrachtungen (21) die Säkulardeterminante unterteilen, indem man die Normalschwingungen den durch die Symmetrie des Moleküls gegebenen Symmetrieklassen zuordnet. Dadurch wird die Determinante des Gesamtmoleküls, die von der Ordnung  $3N - 6$  ( $3N - 5$ ) ist, in mehrere kleinere aufgespalten, deren Ordnung durch die Anzahl der Normalschwingungen pro Symmetrieklasse gegeben ist.

#### d) Potentialfunktionen

Wie bei einem zweiatomigen Molekül hängt die potentielle Energie eines mehratomigen Moleküls ebenfalls von den Verrückungen der Atome ab. Allerdings kann die Potentialfunktion eines mehratomigen Moleküls nicht genau angegeben werden. Zu ihrer näherungsweisen Beschreibung muß man daher Modellvorstellungen für die Kräfteverteilung im Molekül entwickeln und gelangt so zu verschiedenen Kraftfeldern:

Das einfache Valenzkraftfeld berücksichtigt nur Kräfte, die bei der Verzerrung des Moleküls entlang chemischer Bindungen sowie bei Veränderungen des Valenzwinkels zwischen zwei Bindungen auftreten. Die Potentialfunktion enthält dann als Kraftkonstanten nur Valenz- und Deforma-

tionskraftkonstanten ( $f_r$  und  $f_\alpha$ ).

Zusätzlich kommen beim allgemeinen Valenzkraftfeld noch Wechselwirkungskraftkonstanten für die Wechselwirkung der Bindungen und Winkel untereinander ( $f_{rr}$  bzw.  $f_{\alpha\alpha}$ ) sowie der Bindungen mit den Winkeln ( $f_{r\alpha}$ ) hinzu. Man nimmt bei diesem Ansatz an, daß die Verzerrung irgendeiner Bindung oder eines Winkels die Verzerrung benachbarter Bindungen oder Winkel mit sich bringt. Normalerweise ist es jedoch nicht möglich, die durch das allgemeine Valenzkraftfeld definierten Kraftkonstanten allein aus den Schwingungsfrequenzen zu berechnen. Falls keine zusätzlichen Meßdaten wie z.Bsp. Isotopenfrequenzverschiebungen zur Verfügung stehen, muß man die Anzahl der Kraftkonstanten durch entsprechende Überlegungen verringern und gelangt so zu modifizierten Valenzkraftfeldern.

#### 4.2. Symmetrie der $M_6O_{19}$ -Gruppen

Beobachtungen der Lichtstreuung wäßriger alkalischer Lösungen des Hexaniobats (22) und Hexatantalats (23) sowie Molekulargewichtsbestimmungen mit der Ultrazentrifuge (22, 24) und EMK-Messungen (23, 25) lassen erkennen, daß in den Lösungen  $Nb_6O_{19}^{8-}$ - bzw.  $Ta_6O_{19}^{8-}$ -Einheiten vorliegen. Da die IR- und Raman-Spektren dieser Lösungen und der kristallinen Substanzen nahezu identisch sind, wird die Symmetrie der Anionen durch den Einbau in den Kristallverband nicht erniedrigt.

Entsprechende Untersuchungen an den Lösungen des Hexamolybdates und Hexawolframats sind bisher nicht vorgenommen worden, doch zeigt ein Vergleich der Spektren (Abb. 1 - 8), daß die Verhältnisse analog sein müssen.

Die Struktur der Anionen wurde durch die erwähnten röntgenographischen Arbeiten (10,11,14) aufgeklärt und entspricht im Idealfall dem hochsymmetrischen Modell in Abb.9. Dieses Modell hat folgende Symmetrieelemente:

3 vierzählige Drehachsen ( $C_4$ ), die gleichzeitig zweizählige Drehachsen ( $C_2'' = C_4''$ ) und vierzählige Drehspiegelachsen ( $S_4$ ) sind (Operationen  $3C_4'$ ,  $3C_4$ ,  $3C_4'' = 3C_2''$ ,  $3S_4$ ,  $3S_4'$ ).

4 dreizählige Drehachsen ( $C_3$ ), die gleichzeitig sechszählige Drehspiegelachsen ( $S_6$ ) sind (Operationen  $4C_3$ ,  $4C_3'$ ,  $4S_6$ ,  $4S_6'$ ).

6 zweizählige Drehachsen ( $C_2$ ) - andere als die  $C_4$  - Symmetriezentrum (i)

3 Spiegelebenen, die senkrecht zu den vierzähligen Achsen angeordnet sind ( $\sigma_h$ )

6 Spiegelebenen, die senkrecht zu den zweizähligen Drehachsen angeordnet sind ( $\sigma_d$ )

und gehört damit zur Punktgruppe  $O_h$ . Die tatsächlichen Strukturen der vorliegenden Anionen  $M_6O_{19}^{2-}$  kann man ebenfalls der Punktgruppe  $O_h$  zuordnen, da die Verzerrung ihres Kristallgitters (Abb.11) keine zu starke Abweichung von der kubischen Anordnung der Atome bedeutet. Tabelle 4 zeigt die Charaktertabelle, welche die Symmetrieklassen und Charaktere für die Punktgruppe  $O_h$  in der von Herzberg (26) gegebenen Anordnung enthält.

TABELLE 4 Charaktertabelle für die Punktgruppe  $O_h$

| $O_h$    | I  | $8C_2$ | $6C_4$ | $6C_4^2 = 3C_2'$ | $S_6 = i$ | $6S_4$ | $8S_6$ | $3\sigma_h$ | $6\sigma_d$ |    |                                                                       |
|----------|----|--------|--------|------------------|-----------|--------|--------|-------------|-------------|----|-----------------------------------------------------------------------|
| $A_{1g}$ | +1 | +1     | +1     | +1               | +1        | +1     | +1     | +1          | +1          | —  | $\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}$                             |
| $A_{1u}$ | +1 | +1     | +1     | +1               | +1        | -1     | -1     | -1          | -1          | —  |                                                                       |
| $A_{2g}$ | +1 | +1     | -1     | -1               | +1        | +1     | -1     | +1          | -1          | —  |                                                                       |
| $A_{2u}$ | +1 | +1     | -1     | -1               | +1        | -1     | +1     | -1          | +1          | —  |                                                                       |
| $E_g$    | +2 | -1     | 0      | 0                | +2        | +2     | 0      | -1          | +2          | 0  | $\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + 2\alpha_{zz}, \alpha_{xx} - \alpha_{yy}$ |
| $E_u$    | +2 | -1     | 0      | 0                | +2        | -2     | 0      | +1          | -2          | 0  |                                                                       |
| $T_{1g}$ | +3 | 0      | -1     | +1               | -1        | +3     | +1     | 0           | -1          | -1 | $R_x, R_y, R_z$                                                       |
| $T_{1u}$ | +3 | 0      | -1     | +1               | -1        | -3     | -1     | 0           | +1          | +1 | $x, y, z$                                                             |
| $T_{2g}$ | +3 | 0      | +1     | -1               | -1        | +3     | -1     | 0           | -1          | +1 | $\alpha_{xy}, \alpha_{xz}, \alpha_{yz}$                               |
| $T_{2u}$ | +3 | 0      | +1     | -1               | -1        | -3     | +1     | 0           | +1          | -1 |                                                                       |

#### 4.3. Normalkoordinatenanalyse nach dem Wilson-Verfahren (20)

##### 4.3.1. Wahl der inneren Koordinaten und ihre Verteilung auf die Symmetrieklassen (Auswahlregeln)

Zur Beschreibung der Schwingungen wurden die Änderungen folgender Bindungen bzw. Winkel als innere Koordinaten gewählt (Abb. 11):

6 Metall-Sauerstoffbindungen zum endständigen Sauerstoff (t)  
( $t_i$ ,  $i = 1, 2 \dots 6$ )

24 Metall-Sauerstoffbindungen zum verbrückenden Sauerstoff (b)  
( $b_{ij}$ ,  $i = 1, 2 \dots 6$ ;  $j = 1, 2 \dots 4$ )

6 Metall-Sauerstoffbindungen zum zentralen Sauerstoff (c)  
( $c_i$ ,  $i = 1, 2 \dots 6$ )

12 Winkel zwischen zwei Brückenbindungen b bei gegenüberliegenden Sauerstoffatomen ( $\gamma$ )  
( $\gamma_{ij}$ ,  $i = 1, 2 \dots 6$ ;  $j = 1, 2$ )

24 Winkel zwischen zwei Brückenbindungen b bei benachbarten Sauerstoffatomen ( $\beta$ )  
( $\beta_{ij}$ ,  $i = 1, 2 \dots 6$ ;  $j = 1, 2 \dots 4$ )

24 Winkel zwischen einer Brückenbindung b und der endständigen Bindung t ( $\theta$ )  
( $\theta_{ij}$ ,  $i = 1, 2 \dots 6$ ;  $j = 1, 2 \dots 4$ )

Die Änderungen der zwölf Winkel  $\alpha$  an den verbrückenden Sauerstoffatomen wurden nicht als innere Koordinaten berücksichtigt, da erfahrungsgemäß (6) die winkelerhaltenden Kräfte der Valenzwinkel am Sauerstoff in Oxoanionen sehr schwach sind und somit durch eine Vergrößerung oder Verkleinerung der Winkel  $\alpha$  nur ein sehr geringer Beitrag zur Potentialenergie geleistet wird.

Anstelle der inneren Koordinaten  $\Delta\gamma$  wählten Spiro und Mitarbeiter (15) die Änderungen der zwölf Metallabstände. Die Annahme von winkelerhaltenden Kräften erscheint uns sinnvoller, da in den vorliegenden Hexametal-laten keine Metall-Metall-Wechselwirkungen auftreten können. Derartige Wechselwirkungen würden nämlich voraussetzen, daß Bindungselektronen zu einem beträchtlichen Teil zwischen den Metallatomen lokalisiert wären. Nach dem kürzlich von Spiro (27) aufgestellten Kriterium müßten dann in allen Raman-Spektren Banden unterhalb  $200\text{ cm}^{-1}$  zu finden sein, die wegen der starken Änderungen der Polarisierbarkeit bei Valenzschwingungen der Metallatome intensiver wären als die energiereicheren Schwingungen. Da sich die Intensität der Banden in den vorhandenen Raman-Spektren genau umgekehrt verhält, muß die Elektronendichte zwischen den Metallatomen unbedeutend sein. Dies ist auch zu erwarten, denn die Valenzelektronen sind wegen der großen Elektro-negativität des Sauerstoffs vorwiegend in der Umgebung der Sauerstoffatome lokalisiert. Den Metallen kommt dann  $d^0$ -Konfiguration zu.

Auch beim  $\text{U}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{SO}_4)_6$ -Molekül, dessen sechs Uranatome nach Strukturuntersuchungen von Lundgren (28) ebenfalls einen Oktaeder bilden, kann man Metall-Metall-Wechselwirkungen ausschließen. Der Metallokttaeder der Anionen des Typs  $\text{M}_6\text{O}_{19}^{Z-}$  wird zudem noch durch den sechsfach koordinierten Sauerstoff mit stark ionischem Charakter in der Oktaedermitte aufgeweitet, wodurch Wechselwirkungen zwischen den Metallatomen zusätzlich erschwert werden.

Insgesamt wurden also 96 innere Koordinaten, die zu sechs Sätzen ( $t_i$ ,  $b_{ij}$ ,  $c_i$ ,  $\gamma_{ij}$ ,  $\beta_{ij}$ ,  $\theta_{ij}$ ) gehören, bestimmt. Diese inneren Koordinaten müssen zur Unterteilung der Säkulardeterminante mit Hilfe gruppentheoretischer Überlegungen auf die einzelnen Symmetrieklassen der Punktgruppe  $O_h$  verteilt werden. Da aus 96 inneren Koordinaten durch Linearkombination 96 Symmetriekoordinaten gebildet

werden können, die Anionen  $M_6O_{19}^{Z-}$  jedoch nur  $3N - 6 = 69$  Normalschwingungen ausführen können, sind 27 Koordinaten überzählig (redundant).

Die Gleichung für die Verteilung der inneren Koordinaten eines Satzes auf die Symmetrieklassen ist nach Wilson (20)

$$n^{(\gamma)} = \frac{1}{g} \sum_j g_j \chi_j^{(\gamma)} \chi_j$$

wobei die verwendeten Symbole folgende Bedeutung haben:

$n^{(\gamma)}$  = Anzahl der vom entsprechenden Satz innerer Koordinaten herrührenden Schwingungen (Symmetriekoordinaten) in der Symmetrieklasse  $\gamma$

$g$  = Gesamtzahl der Symmetrieoperationen einschließlich der Identitätsoperation

$g_j$  = Anzahl der Symmetrieoperationen des jeweils betrachteten Symmetrieelements  $j$

$\chi_j^{(\gamma)}$  = Charakter des Symmetrieelements in der entsprechenden Symmetrieklasse  $\gamma$

$\chi_j$  = Zahl der ungeänderten inneren Koordinaten des betrachteten Satzes bei Anwendung einer durch das jeweilige Symmetrieelement  $j$  gegebenen Symmetrieoperation

Der Zahlenwert für  $g$  ist in der Punktgruppe  $O_h = 48$ . Für die Größen  $g_j$  und  $\chi_j^{(\gamma)}$  können die erforderlichen Werte ebenfalls sofort aus der Charaktertafel (Tabelle 4) entnommen werden. Um die  $\chi_j$ -Werte zu erhalten, werden die gegebenen Symmetrieoperationen nacheinander an dem Modell in Abb. 10 ausgeführt und die Anzahl der an ihrem ursprünglichen Platz gebliebenen inneren Koordinaten für jeden Satz ermittelt. Beispielsweise verändern bei Anwendung der Operationen  $C_3$ ,  $C_2$ ,  $i$ ,  $S_4$  und  $S_6$  alle 6 inneren Koordinaten  $t$  ihre

Lage.  $\chi_j$  hat somit für diese 5 Symmetrioperationen und den Koordinatensatz t den Wert Null. Wendet man die Operationen I,  $C_4$ ,  $C_4^2$ ,  $\sigma_h$  und  $\sigma_d$  an, bleiben jeweils 6, 2, 2, 4 und 2 innere Koordinaten t unverändert. Analoge Überlegungen wurden für alle übrigen Inneren-Koordinatensätze angestellt und die Ergebnisse in Tabelle 5 zusammengefaßt.

TABELLE 5 Anzahl der ungeänderten inneren Koordinaten bei Anwendung der Symmetrioperationen der Punktgruppe  $O_h$  ( $\chi_j$ -Werte)

| IK       |          | I  | $8C_3$ | $6C_2$ | $6C_4$ | $3C_4^2 = 3C_2'$ | $S_2 = i$ | $6S_4$ | $8S_6$ | $3\sigma_h$ | $6\sigma_d$ |
|----------|----------|----|--------|--------|--------|------------------|-----------|--------|--------|-------------|-------------|
| t        | $\chi_j$ | 6  | 0      | 0      | 2      | 2                | 0         | 0      | 0      | 4           | 2           |
| b        | $\chi_j$ | 24 | 0      | 0      | 0      | 0                | 0         | 0      | 0      | 8           | 0           |
| c        | $\chi_j$ | 6  | 0      | 0      | 2      | 2                | 0         | 0      | 0      | 4           | 2           |
| $\gamma$ | $\chi_j$ | 12 | 0      | 0      | 0      | 4                | 0         | 0      | 0      | 8           | 0           |
| s        | $\chi_j$ | 24 | 0      | 0      | 0      | 0                | 0         | 0      | 0      | 8           | 0           |
| $\beta$  | $\chi_j$ | 24 | 0      | 0      | 0      | 0                | 0         | 0      | 0      | 0           | 4           |

Mit der auf Seite 27 angegebenen Gleichung kann man nun unter Anwendung der Tabellen 4 und 5 die gewählten inneren Koordinaten satzweise auf die zehn Symmetrieklassen der Punktgruppe  $O_h$  verteilen. Das Resultat der Berechnungen zeigt die folgende Zusammenstellung, wobei der Entartungsgrad der Klassen  $E_g$ ,  $E_u$ ,  $F_{lg}$ ,  $F_{lu}$ ,  $F_{2g}$  und  $F_{2u}$  nicht berücksichtigt wurde.

| Symmetrieklasse | Anzahl der inneren Koordinaten                       |
|-----------------|------------------------------------------------------|
| $A_{1g}$        | 6 (1t, 1b, 1c, 1 $\gamma$ , 1 $\beta$ , 1 $\theta$ ) |
| $A_{1u}$        | 0                                                    |
| $A_{2g}$        | 3 (1b, 1 $\gamma$ , 1 $\theta$ )                     |

| Symmetrieklasse | Anzahl der inneren Koordinaten                       |
|-----------------|------------------------------------------------------|
| $A_{2u}$        | 1 ( $\beta$ )                                        |
| $E_g$           | 9 (1t, 2b, 1c, 2 $\gamma$ , 1 $\beta$ , 2 $\theta$ ) |
| $E_u$           | 1 ( $\beta$ )                                        |
| $F_{lg}$        | 3 (1b, 1 $\beta$ , 1 $\theta$ )                      |
| $F_{lu}$        | 9 (1t, 2b, 1c, 1 $\gamma$ , 2 $\beta$ , 2 $\theta$ ) |
| $F_{2g}$        | 4 (1b, 2 $\beta$ , 1 $\theta$ )                      |
| $F_{2u}$        | 6 (2b, 1 $\gamma$ , 1 $\beta$ , 2 $\theta$ )         |

Diese Aufstellung enthält auch überschüssige (redundante) Koordinaten. Um festzustellen, in welchen Symmetrieklassen Redundanzen auftreten, werden die tatsächlich in den einzelnen Symmetrieklassen vorhandenen Normalschwingungen für die Anionen  $M_6O_{19}^{2-}$  nach einem von Herzberg (26) angegebenen Verfahren ermittelt. Nach Herzberg gilt für die Anzahl der Normalschwingungen in den verschiedenen Symmetrieklassen für Verbindungen mit  $O_h$ -Punktsymmetrie Tabelle 6:

**TABELLE 6** Zahl von Normalschwingungen in den Symmetrieklassen der Punktgruppe  $O_h$

|       |          |                                                   |
|-------|----------|---------------------------------------------------|
| $O_h$ | $A_{1g}$ | $3m + 2m_b + 2m_d + m_2 + m_3 + m_4$              |
|       | $A_{1u}$ | $3m + m_b + m_d$                                  |
|       | $A_{2g}$ | $3m + 2m_b + m_d + m_2$                           |
|       | $A_{2u}$ | $3m + m_b + 2m_d + m_2 + m_3$                     |
|       | $E_g$    | $6m + 4m_b + 3m_d + 2m_2 + m_3 + m_4$             |
|       | $E_u$    | $6m + 2m_b + 3m_d + m_2 + m_3$                    |
|       | $F_{1g}$ | $9m + 4m_b + 4m_d + 2m_2 + m_3 + m_4 - 1$         |
|       | $F_{1u}$ | $9m + 5m_b + 5m_d + 3m_2 + 2m_3 + 2m_4 + m_0 - 1$ |
|       | $F_{2g}$ | $9m + 4m_b + 5m_d + 2m_2 + 2m_3 + m_4$            |
|       | $F_{2u}$ | $9m + 5m_b + 4m_d + 2m_2 + m_3 + m_4$             |

Hierin bedeutet  $m_0$  die Anzahl der Sätze von Atomen, die auf allen Symmetrieelementen liegen;  $m_2$ ,  $m_3$  und  $m_4$  sind die Zahlen der Sätze von Atomen auf einer zweizähligen, dreizähligen und vierzähligen Achse;  $m_h$  und  $m_d$  sind die

Zahlen der Sätze von Atomen, die auf den Ebenen  $\sigma_h$  bzw.  $\sigma_d$  aber auf keinem anderen Symmetrieelement liegen, und  $m$  ist schließlich die Anzahl der Sätze von Atomen, die sich auf keinem Symmetrieelement befinden.

Bei Betrachtung der Modelle der zu untersuchenden Anionen des Typs  $M_6O_{19}^{Z-}$  (Abb.9,10 und 11) stellt man fest, daß es kein Atom gibt, das nicht auf einem Symmetrieelement liegt,  $m$  ist daher 0. Da sich alle vorhandenen Symmetrieelemente im zentralen Sauerstoff schneiden, bildet dieses Atom einen Satz, so daß  $m_0 = 1$  ist. Wie weitere Symmetriebetrachtungen zeigen, gehören alle 12 Brückensauerstoffatome zu einem Satz, der sich auf den zweizähligen Drehachsen befindet ( $m_2 = 1$ ). Auf den dreizähligen Drehachsen liegen außer dem zentralen Sauerstoffatom, das schon berücksichtigt wurde, keine weiteren Atome ( $m_3 = 0$ ). Die restlichen Atome (6 endständige Sauerstoff- und 6 Metallatome) kann man zu zwei Sätzen zusammenfassen, die sich auf den vierzähligen Drehachsen befinden ( $m_4 = 2$ ). Da keine weiteren Atome zu berücksichtigen sind, haben  $m_h$  und  $m_d$  den Wert 0.

Mit  $m = 0$ ,  $m_0 = 1$ ,  $m_2 = 1$ ,  $m_3 = 0$ ,  $m_4 = 2$  und  $m_h$  sowie  $m_d = 0$  läßt sich die Anzahl der Normalschwingungen pro Symmetrieklasse für die Anionen  $M_6O_{19}^{Z-}$  sofort unter Anwendung der Gleichungen aus Tabelle 6 berechnen:

| Symmetrieklasse | Anzahl der Normalschwingungen |
|-----------------|-------------------------------|
| $A_{1g}$        | 3                             |
| $A_{1u}$        | 0                             |
| $A_{2g}$        | 1                             |
| $A_{2u}$        | 1                             |
| $E_g$           | 4                             |
| $E_u$           | 1                             |
| $F_{1g}$        | 3                             |
| $F_{1u}$        | 7                             |
| $F_{2g}$        | 4                             |
| $F_{2u}$        | 4                             |

Wie ein Vergleich mit der Verteilung der inneren Koordinaten (Seite 28 u. 29) zeigt, treten überschüssige Koordinaten in den Symmetrieklassen  $A_{1g}$ ,  $A_{2g}$ ,  $E_g$ ,  $F_{1u}$  und  $F_{2u}$  auf.

Die Ergebnisse vorstehender Überlegungen sind in Tabelle 7, den sogenannten Auswahlregeln zusammengefaßt.

TABELLE 7 Auswahlregeln für  $M_6O_{19}^{Z-}$  in Punktgruppe  $O_h$

| Innere<br>Koordinaten    | Anzahl | Zahl der zu bildenden Symmetriekoordinaten<br>pro Schwingungsklasse |          |          |          |       |       |          |          |          |          |
|--------------------------|--------|---------------------------------------------------------------------|----------|----------|----------|-------|-------|----------|----------|----------|----------|
|                          |        | $A_{1g}$                                                            | $A_{1u}$ | $A_{2g}$ | $A_{2u}$ | $E_g$ | $E_u$ | $F_{1g}$ | $F_{1u}$ | $F_{2g}$ | $F_{2u}$ |
| $\Delta t$               | 6      | 1                                                                   | 0        | 0        | 0        | 1     | 0     | 0        | 1        | 0        | 0        |
| $\Delta b$               | 24     | 1                                                                   | 0        | 1        | 0        | 2     | 0     | 1        | 2        | 1        | 2        |
| $\Delta c$               | 6      | 1                                                                   | 0        | 0        | 0        | 1     | 0     | 0        | 1        | 0        | 0        |
| $\Delta \gamma$          | 12     | 1                                                                   | 0        | 1        | 0        | 2     | 0     | 0        | 1        | 0        | 1        |
| $\Delta \phi$            | 24     | 1                                                                   | 0        | 1        | 0        | 2     | 0     | 1        | 2        | 1        | 2        |
| $\Delta \beta$           | 24     | 1                                                                   | 0        | 0        | 1        | 1     | 1     | 1        | 2        | 2        | 1        |
| Gesamt                   | 96     | 6                                                                   | -        | 3        | 1        | 9     | 1     | 3        | 9        | 4        | 6        |
| Normalschw.<br>(erlaubt) | 69     | 3                                                                   | -        | 1        | 1        | 4     | 1     | 3        | 7        | 4        | 4        |
| Redundanzen              | 27     | 3                                                                   | -        | 2        | 0        | 5     | 0     | 0        | 2        | 0        | 2        |

Für die Gesamtzahl der Normalschwingungen der Anionen  $M_6O_{19}^{Z-}$  ( $\Gamma_{vib}$ ) gilt daher

$$\Gamma_{vib} = 3A_{1g} + 1A_{2g} + 1A_{2u} + 4E_g + 1E_u + 3F_{1g} + 7F_{1u} + 4F_{2g} + 4F_{2u}$$

Um zu entscheiden, welche von diesen Normalschwingungen IR- bzw. ramanaktiv sind, muß man verschiedene Kriterien heranziehen. Zunächst besitzt die Gruppe  $M_6O_{19}$  ein Symmetriezentrum und es gilt nach Herzberg (26), daß nur Schwingungen in den zum Zentrum symmetrischen Klassen (Index g) ramanaktiv sein können, während infrarotaktive Schwingungen ausschließlich in den zum Symmetriezentrum

antisymmetrischen Klassen (Index u) vorkommen können. Koinzidenz zwischen IR- und Ramanbanden ist aus diesem Grunde wenig wahrscheinlich.

Eine Normalschwingung ist im IR-Spektrum aber nur dann sichtbar, wenn sich im Verlauf dieser Schwingung periodisch das Dipolmoment des Moleküls ändert. Bedingung für eine Raman-Linie ist dagegen, daß die betreffende Schwingung zu einer periodischen Veränderung der Polarisierbarkeit des Moleküls führt. Wie von Herzberg (26) auf dieser Grundlage näher erläutert wurde, sind für Verbindungen der Punktgruppe  $O_h$  alle Normalschwingungen in den Klassen  $A_{1g}$ ,  $E_g$  und  $F_{2g}$  ramanaktiv und alle Normalschwingungen in der Klasse  $F_{1u}$  infrarotaktiv. Die Anionen der vorliegenden Verbindungen vom Typ  $M_6O_{19}^{2-}$  lassen also 11 Ramanbanden ( $3A_{1g} + 4E_g + 4F_{2g}$ ) und 7 IR-Banden ( $7F_{1u}$ ) erwarten.

Betrachtet man die registrierten Spektren (Abb. 1 bis 8) und faßt aufgespaltene sowie ggf. Banden und zugehörige Schultern zusammen (Tabelle 3), so erkennt man, daß die vorausgesagten 7 IR-Banden in den IR-Spektren aller vier Verbindungen vorhanden sind. Um die Banden unterhalb  $200\text{ cm}^{-1}$  eindeutig lokalisieren zu können, wurden in diesem Bereich Vergleichsmessungen mit einem Interferometer vorgenommen.

Im Gegensatz zu den IR-Spektren kann man in den Raman-spektren nicht alle erwarteten Banden auffinden. Die Aufnahmen lassen je 9 Banden des  $Nb_6O_{19}^{8-}$  und  $Ta_6O_{19}^{8-}$  sowie 8 bzw. 10 Banden des  $Mo_6O_{19}^{2-}$  und  $W_6O_{19}^{2-}$  erkennen. Die niedrigste Bande ( $100\text{ cm}^{-1}$  bei  $Nb_6O_{19}^{8-}$ ) war nur durch sorgfältigste Ausmessung des betreffenden Bereichs zu ermitteln.

Nachdem die Anzahl der Normalschwingungen in den einzelnen Symmetrieklassen nunmehr festliegt, ist es notwendig, zur Charakterisierung der Schwingungen die entsprechenden Symmetriekoordinaten aufzustellen und die gefundenen Banden zuzuordnen.

#### 4.3.2. Ableitung der Symmetriekoordinaten und Charakterisierung der Schwingungsformen

Symmetriekoordinaten sind Linearkombinationen aus inneren Koordinaten gemäß

$$S_{(\gamma)} = \sum_i \mu_{i\gamma} s_i \quad [1]$$

Hierin bedeuten  $S_{(\gamma)}$  eine Symmetriekoordinate in der entsprechenden Symmetrieklasse  $\gamma$  und  $s_i$  die inneren Koordinaten, die - mit bestimmten Faktoren  $\mu_{i\gamma}$  versehen - die Symmetriekoordinaten bilden. Die Faktoren  $\mu_{i\gamma}$  müssen so beschaffen sein, daß die resultierende Linearkombination wie die vorliegende Symmetrieklasse transformiert. Dies wird erreicht, wenn die Symmetriekoordinaten mit Hilfe von Symmetriebetrachtungen und gruppentheoretischen Überlegungen nach einer von Wilson und Mitarbeitern (20) abgeleiteten Formel aufgestellt werden:

$$S_{(\gamma)} = N \sum_R \chi_R^{(\gamma)} R s_1 \quad [2]$$

Bei diesem Verfahren wählt man aus einem Satz innerer Koordinaten eine innere Koordinate ( $s_1$ ) aus und ermittelt diejenigen Symmetrieoperationen, die die gewählte innere Koordinate zunächst in sich selbst und dann in alle übrigen Koordinaten des betreffenden Satzes überführen. In der angegebenen Formel [2] ist  $R s_1$  die Koordinate, in die  $s_1$  durch die Symmetrieoperation  $R$  übergeführt wird, und  $\chi_R^{(\gamma)}$  der Charakter für die Symmetrieoperation in der entsprechenden Klasse. Der Normalisierungsfaktor  $N$  muß so gewählt werden, daß die Transformation nach Gleichung [1] orthonormal ist, d.h. für eine Symmetriekoordinate  $S_{(\gamma)}$

$$S(\gamma) = N(as_1 + bs_2 + cs_3 + \dots)$$

$$\text{ist } N = \frac{1}{\sqrt{a^2 + b^2 + c^2 + \dots}} \quad [3]$$

a) Die Symmetriekoordinaten in der IR-aktiven Symmetrieklasse  $F_{1u}$

Wie die Auswahlregeln (Tabelle 7) zeigen, kann man mit den vorhandenen inneren Koordinaten in der Klasse  $F_{1u}$  9 Symmetriekoordinaten aufstellen.

Da nur 7 Normalschwingungen in  $F_{1u}$  erlaubt sind, sind zwei Symmetriekoordinaten überzählig (redundant). Diese Redundanzen werden in allen Symmetrieklassen durch die inneren Koordinaten  $\Delta \beta$ ,  $\Delta \gamma$  und  $\Delta \theta$  gebildet. Eine unabhängige gleichsinnige Änderung aller vier Winkel  $\beta$ , die sich an einem Metallatom befinden, ist nämlich nicht durchführbar. Linearkombinationen, die Ausdrücke der Form  $\sum \beta_{ij}$  ( $i = \text{const}$ ;  $j = 1, 2, 3, 4$ ) enthalten, kann man daher gleich Null setzen. Ebenso sind Kombinationen mit  $\sum \theta_{ij} + 2\gamma_{ij}$  ( $i = \text{const}$ ;  $j = 1, 2, 3, 4$ ;  $j' = 1, 2$ ) redundant, da eine gleichsinnige Änderung aller 4 Winkel  $\theta$  an einem Atom mit einer entgegengesetzten Änderung der zugehörigen Winkel  $\gamma$  verknüpft sein muß.

Als erste Symmetriekoordinate in der Klasse  $F_{1u}$  soll die Linearkombination aus den inneren Koordinaten  $t$  aufgestellt werden. Entsprechend der durch Gleichung [2] gegebenen Vorschrift werden zunächst die Symmetrieoperationen ermittelt, die die innere Koordinate  $t_1$  in sich selbst und dann in alle übrigen inneren Koordinaten  $t$  überführen. (Bezeichnung der inneren Koordinaten vgl. Abb. 11)

Anschließend wird die Summe der zugehörigen Charakterwerte gebildet. Das Ergebnis zeigt nachfolgende Tabelle:

| Transformation            | Symmetrieoperationen                       | Summe der Charakterwerte |
|---------------------------|--------------------------------------------|--------------------------|
| $t_1 \longrightarrow t_1$ | I $2C_4$ $C_2$ $2\sigma_h$ $2\sigma_d$     | 8                        |
| $t_2$                     | $2C_3$ $C_2$ $C_4$ $S_4$ $2S_6$ $\sigma_d$ | 0                        |
| $t_3$                     | " " " " " "                                | 0                        |
| $t_4$                     | " " " " " "                                | 0                        |
| $t_5$                     | " " " " " "                                | 0                        |
| $t_6$                     | $2C_2$ $2C_2'$ $i$ $2S_4$ $\sigma_h$       | -8                       |

Die Linearkombination für den inneren Koordinatensatz  $t$  ist demnach in  $F_{lu}$   $8t_1 - 8t_6$ . Da es nicht auf den genauen Zahlenwert der Faktoren bei  $t_1$  bzw.  $t_6$  ankommt, sondern nur auf ihr richtiges Verhältnis, wird so weit ausgeklammert, daß möglichst kleine ganze Zahlen bei den inneren Koordinaten stehenbleiben. Der ausgeklammerte Faktor kann dann weggelassen werden. Mit Gleichung [3] erhält man schließlich

$$S_t = \frac{1}{\sqrt{2}}(t_1 - t_6)$$

Aus  $S_t$  ergeben sich weitere Symmetriekoordinaten in  $F_{lu}$ , wenn man  $t_1$  und  $t_6$  durch innere Koordinaten oder Linearkombinationen von inneren Koordinaten ersetzt, die die gleiche Lagesymmetrie wie  $t_1$  bzw.  $t_6$  haben.

Man erhält sofort

$$S_c = \frac{1}{\sqrt{2}}(c_1 - c_6)$$

$$\text{und } S_{b_1} = \frac{1}{2\sqrt{2}}(b_{11}+b_{12}+b_{13}+b_{14}-b_{61}-b_{62}-b_{63}-b_{64})$$

als echte Symmetriekoordinaten. Dagegen ist die entsprechende Linearkombination für die Winkel  $\beta$  aus den auf Seite 34 angegebenen Gründen redundant:

$$S_{R\beta} = \frac{1}{2\sqrt{2}}(\beta_{11}+\beta_{12}+\beta_{13}+\beta_{14}-\beta_{61}-\beta_{62}-\beta_{63}-\beta_{64})$$

Auch die Linearkombinationen  $\theta_{11} + \theta_{12} + \theta_{13} + \theta_{14}$  und  $\theta_{61} + \theta_{62} + \theta_{63} + \theta_{64}$  besitzen die gleiche Lagesymmetrie wie  $t_1$  bzw.  $t_6$ . Man muß sie aber mit den Änderungen der zugehörigen Winkel  $\gamma$  kombinieren, um sinnvolle Symmetriekoordinaten zu bekommen. Die Kombination

$$S_{R\theta\gamma} = \frac{1}{2\sqrt{6}} (2\gamma_{11} + 2\gamma_{12} + \theta_{11} + \theta_{12} + \theta_{13} + \theta_{14} - 2\gamma_{61} - 2\gamma_{62} - \theta_{61} - \theta_{62} - \theta_{63} - \theta_{64})$$

ist dann redundant, während die Kombination

$$S_{\theta\gamma} = \frac{1}{2\sqrt{6}} (2\gamma_{11} + 2\gamma_{12} - \theta_{11} - \theta_{12} - \theta_{13} - \theta_{14} - 2\gamma_{61} - 2\gamma_{62} + \theta_{61} + \theta_{62} + \theta_{63} + \theta_{64})$$

eine echte Symmetriekoordinate darstellt (der Faktor 2 bei den inneren Koordinaten  $\gamma$  ist erforderlich, weil einer bestimmten Änderung eines Winkels  $\theta$  eine doppelt so große Änderung des Winkels  $\gamma$  entspricht).

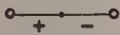
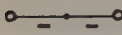
Gemäß Tabelle 7 müssen noch drei Symmetriekoordinaten in der Klasse  $F_{1u}$  aufgestellt werden, und zwar je eine für die inneren Koordinatensätze  $b$ ,  $\theta$  und  $\beta$ . Es genügt, die noch fehlende Symmetriekoordinate für  $b$  ( $S_{b_2}$ ) zu ermitteln, denn sowohl die Winkel  $\theta$  als auch Linearkombinationen aus zwei benachbarten Winkeln  $\beta$  haben die gleiche Lagesymmetrie wie die zugehörigen Bindungen  $b$ .

Da die Zahl der Symmetriekoordinaten für den inneren Koordinatensatz  $b$  größer als 1 ist, muß zur Konstruktion der Symmetriekoordinate ( $S_{b_2}$ ) die Wilsonsche K-Methode (20) angewandt werden. Man faßt gemäß (20) zunächst gleichartige Kombinationen von inneren Koordinaten  $b$  zu verschiedenen Sätzen  $K_1, K_2 \dots K_n$  zusammen. Diese Sätze dürfen untereinander nicht mischbar sein, d.h. daß bei Anwendung aller möglichen Symmetrieoperationen der Punktgruppe  $O_h$  entweder jeder Satz  $K$  in einen anderen Satz  $K$  übergeführt wird oder jede innere Koordinate des Satzes  $K$  in eine andere innere Koordinate des gleichen Satzes transformiert. Ein

solcher nicht-mischbarer Satz wird in der Symmetrieklasse  $F_{1u}$  von denjenigen vier inneren Koordinaten  $b$  gebildet, die sich auf einer der Ebenen  $\sigma_h$  gegenüberliegen:



Dieser Satz hat die Punktsymmetrie  $D_{2h}$ . Wie man den Correlationstabellen aus (20) entnehmen kann, spaltet die Klasse  $F_{1u}$  in  $O_h$  bei Erniedrigung der Symmetrie auf  $D_{2h}$  in  $B_{1u}$ ,  $B_{2u}$  und  $B_{3u}$  auf. Damit eine Schwingung zu diesen



$B_{1u}$

$B_{3u}$

Symmetrieklassen gehört, müssen sich die Bindungen  $b$ , aus denen die Sätze  $K$  bestehen, im Verlauf der Schwingung wie in nebenstehender schematischer Darstellung angeben, ändern (In der Klasse  $B_{2u}$  kann für die gewählte Linearkombination  $K$

keine Schwingungsform angegeben werden). Wählt man die Vorzeichen der Bindungen  $b$  so, daß die  $K$ -Sätze wie  $B_{1u}$  in  $D_{2h}$  transformieren, würde sich die bereits bekannte Symmetriekoordinate  $S_{b_1}$  ergeben. Für die zweite Möglichkeit ( $B_{3u}$ ) gilt:

$$K_1 = b_{11} - b_{13} + b_{51} - b_{53}$$

$$K_2 = b_{12} - b_{14} + b_{54} - b_{56}$$

$$K_3 = b_{21} - b_{23} + b_{41} - b_{43}$$

$$K_4 = b_{31} - b_{33} + b_{51} - b_{53}$$

$$K_5 = b_{22} - b_{24} + b_{44} - b_{42}$$

$$K_6 = b_{32} - b_{34} + b_{54} - b_{52}$$

Da  $F_{1u}$  eine entartete Klasse ist, muß bei der Ableitung der Linearkombination, die gemäß Gleichung [2] zur gesuchten Symmetriekoordinate führen soll, beachtet werden, daß der

K-Satz, von dem man ausgeht, die gleichen Symmetrieeigenschaften wie  $t_1$  hat. Eine Symmetriebetrachtung zeigt, daß  $K_3$  und  $t_1$  die gleiche Lagesymmetrie haben. Daher werden folgende Transformationen ausgeführt:

| Transformationen      | Symmetrieeoperationen                                                             | $\Sigma$ Charakterwerte |
|-----------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|
| $K_3 \rightarrow K_3$ | $I \ C_2''(+) \ 2C_2''(-) \ i(-) \ 2\sigma_h(+) \ \sigma_h(-)$                    | 8                       |
| $K_1$                 | $C_4(+) \ C_4(-) \ C_2(+) \ C_2(-) \ S_4(+) \ S_4(-) \ \sigma_d(+) \ \sigma_d(-)$ | 0                       |
| $K_2$                 | $4C_3 \ 4S_6$                                                                     | 0                       |
| $K_4$                 | $2C_4(+) \ 2C_2(-) \ 2S_4(-) \ 2\sigma_d(+)$                                      | 8                       |
| $K_5$                 | $C_4(+) \ C_4(-) \ C_2(+) \ C_2(-) \ S_4(+) \ S_4(-) \ \sigma_d(+) \ \sigma_d(-)$ | 0                       |
| $K_6$                 | $4C_3 \ 4S_6$                                                                     | 0                       |

Die Vorzeichen hinter den Symmetrieelementen zeigen an, ob die Transformation von  $K_3$  in den betreffenden anderen K-Satz ohne oder mit Änderung des Vorzeichens verläuft. Bei der Addition der Charakterwerte wurde das jeweilige Vorzeichen berücksichtigt.

Die gesuchte Linearkombination lautet demnach

$$K_3 + K_4 = b_{21} - b_{23} + b_{31} - b_{33} + b_{41} - b_{43} + b_{51} - b_{53}$$

und die zweite Symmetriekoordinate für  $b$  mit Gleichung [3]

$$S_{b_2} = \frac{1}{2\sqrt{2}}(b_{21} - b_{23} + b_{31} - b_{33} + b_{41} - b_{43} + b_{51} - b_{53})$$

Die noch fehlende Symmetriekoordinate für  $\theta$  folgt sofort aus  $S_{b_2}$  durch Ersetzen der Bindungen  $b$  durch die entsprechenden Winkel  $\theta$ :

$$S_{\theta} = \frac{1}{2\sqrt{2}}(\theta_{21} - \theta_{23} + \theta_{31} - \theta_{33} + \theta_{41} - \theta_{43} + \theta_{51} - \theta_{53})$$

Ebenso erhält man die zweite (echte) Symmetriekoordinate für  $\beta$  durch Einsetzen der Linearkombination aus zwei Winkeln  $\beta$ , die die gleiche Lagesymmetrie wie die Bindungen  $b$  in  $S_{b_2}$  haben:

$$S_{\beta} = \frac{1}{4}(\beta_{21}-\beta_{22}-\beta_{23}+\beta_{24}+\beta_{31}-\beta_{32}-\beta_{33}+\beta_{34}+\beta_{41}-\beta_{42}-\beta_{43}+\beta_{44} \\ +\beta_{51}-\beta_{52}-\beta_{53}+\beta_{54})$$

Es wurden also wie von den Auswahlregeln vorgeschrieben insgesamt 9 Symmetriekoordinaten in der Symmetrieklasse  $F_{lu}$  aufgestellt, von denen  $S_{R\beta}$  und  $S_{R\theta\gamma}$  redundant sind.

b) Die Symmetriekoordinaten in der ramanaktiven Symmetrieklasse  $A_{lg}$

Zur Symmetrieklasse  $A_{lg}$  gehören die totalsymmetrischen Schwingungen der betrachteten Anionen. Eine Schwingung ist totalsymmetrisch, wenn sich sämtliche inneren Koordinaten eines Satzes im gleichen Sinne ändern. Aus diesem Grunde kann man die gemäß Tabelle 7 erforderlichen 6 Symmetriekoordinaten in  $A_{lg}$  sofort angeben:

$$S_t = \frac{1}{\sqrt{6}}(t_1+t_2+t_3+t_4+t_5+t_6)$$

$$S_b = \frac{1}{2\sqrt{6}} \sum b_{ij}$$

$$S_c = \frac{1}{\sqrt{6}}(c_1+c_2+c_3+c_4+c_5+c_6)$$

$$S_{\theta\gamma} = \frac{1}{6\sqrt{2}} \sum (2\gamma_{ij} - \theta_{ij})$$

$$S_{R\theta\gamma} = \frac{1}{6\sqrt{2}} \sum (2\gamma_{ij} + \theta_{ij})$$

$$S_{R\beta} = \frac{1}{2\sqrt{6}} \sum \beta_{ij}$$

Zwei dieser sechs Symmetriekoordinaten - nämlich  $S_{R\theta\gamma}$  und  $S_{R\beta}$  - sind mit Sicherheit redundant. Von den übrigen Beziehungen  $S_t$ ,  $S_b$ ,  $S_c$  und  $S_{\theta\gamma}$  ist keine ohne weiteres eliminierbar, obwohl in der Klasse  $A_{1g}$  nur drei Schwingungen erlaubt sind.  $S_t$ ,  $S_b$ ,  $S_c$  und  $S_{\theta\gamma}$  können daher nicht unabhängig voneinander sein, und es muß zwischen ihnen eine Redundanzbeziehung bestehen, die sich erst aus einer linearen Abhängigkeit in der G-Matrix ergibt und bei der Berechnung der Kraftkonstanten berücksichtigt werden muß.

c) Die Symmetriekoordinaten in der ramanaktiven Symmetrieklasse  $E_g$

In der Symmetrieklasse  $E_g$  existieren nach Tabelle 7 neun Symmetriekoordinaten, von denen fünf redundant sind.

Zur Aufstellung der Symmetriekoordinate für die inneren Koordinaten  $t$  wird die entsprechende Tabelle der Transformationen  $t_i$  in alle  $t$  von Seite 35 übernommen. Die Summe der Charakterwerte der Symmetrieoperationen ist in  $E_g$  für  $t_1 \rightarrow t_1 = 8$ ,  $t_1 \rightarrow t_2 = -4$ ,  $t_1 \rightarrow t_3 = -4$ ,  $t_1 \rightarrow t_4 = -4$ ,  $t_1 \rightarrow t_5 = -4$  und für  $t_1 \rightarrow t_6 = 8$ , so daß die Symmetriekoordinate  $S_t$  in  $E_g$  gegeben ist durch

$$S_t = \frac{1}{2\sqrt{3}}(2t_1 - t_2 - t_3 - t_4 - t_5 + 2t_6)$$

Gleichzeitig ist hieraus die Symmetriekoordinate für die inneren Koordinaten  $c$  durch Einsetzen der entsprechenden Bindungen  $c_i$  zu erhalten:

$$S_c = \frac{1}{2\sqrt{3}}(2c_1 - c_2 - c_3 - c_4 - c_5 + 2c_6)$$

Um die beiden gemäß Tabelle 7 noch fehlenden Symmetriekoordinaten für die Brückenbindungen  $b$  zu konstruieren, wird wieder nach der K-Methode (vgl. Seite 36) vorgegangen. Als nicht-mischbarer Satz in  $E_g$  erweist sich die Linear-

kombination aus vier Bindungen b, die sich auf einer Ebene  $\sigma_h$  diagonal gegenüberliegen:



Die Punktsymmetrie ist  $D_{2h}$  und die Symmetrieklasse  $E_g$  in  $O_h$  spaltet in  $A_g$  und  $B_{1g}$  auf. Die Schwingungsformen, die zu diesen Klassen gehören, lassen sich wie folgt schematisch darstellen:



$A_g$



$B_{1g}$

und es gilt für die Linearkombinationen K in  $A_{1g}$

$$K_1 = b_{11} + b_{21} + b_{43} + b_{63}$$

$$K_4 = b_{14} + b_{13} + b_{64} + b_{53}$$

$$K_2 = b_{13} + b_{41} + b_{23} + b_{61}$$

$$K_5 = b_{22} + b_{34} + b_{42} + b_{54}$$

$$K_3 = b_{12} + b_{61} + b_{33} + b_{62}$$

$$K_6 = b_{32} + b_{44} + b_{24} + b_{52}$$

Da  $K_6$  die gleiche Lagesymmetrie hat wie  $t_1$ , wird  $K_6$  als Ausgangskombination für die Transformation in alle Kombinationen K gewählt. Die Symmetrieeoperationen, die diese Transformationen ausführen, und die Summe der zugehörigen Charakterwerte sind nachstehend zusammengestellt:

| Transformation        | Symmetrieeoperationen |          |         |             |            |             | Summe der Charakterwerte |
|-----------------------|-----------------------|----------|---------|-------------|------------|-------------|--------------------------|
| $K_6 \rightarrow K_6$ | I                     | $2C_2$   | $C_2''$ | i           | $\sigma_h$ | $2\sigma_d$ | 8                        |
| $K_5$                 | $2C_4$                | $2C_2''$ | $2S_4$  | $2\sigma_h$ |            |             | 8                        |
| $K_1$                 | $2C_3$                | $C_2$    | $C_4$   | $S_4$       | $2S_6$     | $\sigma_d$  | -4                       |
| $K_2$                 | "                     | "        | "       | "           | "          | "           | -4                       |
| $K_3$                 | "                     | "        | "       | "           | "          | "           | -4                       |
| $K_4$                 | "                     | "        | "       | "           | "          | "           | -4                       |

Die gesuchte Symmetriekoordinate wird daher durch die Linearkombination  $2K_6+2K_5-K_1-K_2-K_3-K_4$  gebildet:

$$S_{b_1} = \frac{1}{4\sqrt{3}}(b_{11}+b_{12}+b_{13}+b_{14}+b_{21}-2b_{22}+b_{23}-2b_{24}+b_{31}-2b_{32}+b_{33}-2b_{34}+b_{41}-2b_{42}+b_{43}-2b_{44}+b_{51}-2b_{52}+b_{53}-2b_{54}+b_{61}+b_{62}+b_{63}+b_{64})$$

Um die zweite Symmetriekoordinate für die Bindungen  $b$  in  $E_g$  abzuleiten, muß man die Linearkombinationen

$$\begin{aligned} K_1 &= -b_{11}+b_{21}+b_{43}-b_{63} & K_4 &= -b_{14}+b_{31}+b_{53}-b_{64} \\ K_2 &= -b_{13}+b_{41}+b_{23}-b_{61} & K_5 &= -b_{22}+b_{34}-b_{42}+b_{54} \\ K_3 &= -b_{12}+b_{51}+b_{33}-b_{62} & K_6 &= -b_{24}+b_{52}+b_{32}-b_{44}, \end{aligned}$$

die wie  $B_{1g}$  in  $D_{2h}$  transformieren, heranziehen. Allerdings hat keine von ihnen die gleichen Symmetrieeigenschaften wie die für die Aufstellung von  $S_{b_1}$  als Ausgangskombination verwendete Beziehung  $K_6$ . Man muß deshalb zur Ermittlung von  $S_{b_2}$  die Linearkombination  $K_1+K_2+K_3+K_4$  als Ausgangsbeziehung benutzen und auf sie alle Symmetrieeoperationen der Punktgruppe  $O_h$  anwenden, deren Charakter in  $E_g$  ungleich Null ist. Das Ergebnis dieser Symmetriebetrachtungen zeigt folgende Tabelle:

| Symmetrieoperationen | Transformationen                                  | $\sum_{R_j} \chi_R^{(E_g)} R_{jK_1}$ |
|----------------------|---------------------------------------------------|--------------------------------------|
| I                    | $K_1+K_2+K_3+K_4 \longrightarrow K_1+K_2+K_3+K_4$ | $2K_1+2K_2+2K_3+2K_4$                |
| $C_3(1)$             | $-K_1-K_2+K_5+K_6$                                |                                      |
| $C_3(2)$             | $-K_3-K_4-K_5-K_6$                                |                                      |
| $C_3(3)$             | $-K_3-K_4-K_5-K_6$                                |                                      |
| $C_3(4)$             | $-K_1-K_2+K_5+K_6$                                |                                      |
| $C_3(5)$             | $-K_3-K_4-K_5-K_6$                                |                                      |
| $C_3(6)$             | $-K_1-K_2+K_5+K_6$                                |                                      |

|                 |                                                                |                             |
|-----------------|----------------------------------------------------------------|-----------------------------|
| $C_3 (7)$       | $K_1 + K_2 + K_3 + K_4 \longrightarrow -K_1 - K_2 + K_5 + K_6$ |                             |
| $C_3 (8)$       | $-K_3 - K_4 - K_5 - K_6$                                       | $4K_1 + 4K_2 + 4K_3 + 4K_4$ |
| $C_2^{III} (1)$ | $K_1 + K_2 + K_3 + K_4$                                        |                             |
| $C_2^{III} (2)$ | $K_1 + K_2 + K_3 + K_4$                                        |                             |
| $C_2^{III} (3)$ | $K_1 + K_2 + K_3 + K_4$                                        | $6K_1 + 6K_2 + 6K_3 + 6K_4$ |
| $i$             | $K_1 + K_2 + K_3 + K_4$                                        | $2K_1 + 2K_2 + 2K_3 + 2K_4$ |
| $S_6 (1)$       | $-K_3 - K_4 - K_5 - K_6$                                       |                             |
| $S_6 (2)$       | $-K_1 - K_2 + K_5 + K_6$                                       |                             |
| $S_6 (3)$       | $-K_1 - K_2 + K_5 + K_6$                                       |                             |
| $S_6 (4)$       | $-K_3 - K_4 - K_5 - K_6$                                       |                             |
| $S_6 (5)$       | $-K_1 - K_2 + K_5 + K_6$                                       |                             |
| $S_6 (6)$       | $-K_3 - K_4 - K_5 - K_6$                                       |                             |
| $S_6 (7)$       | $-K_3 - K_4 - K_5 - K_6$                                       |                             |
| $S_6 (8)$       | $-K_1 - K_2 + K_5 + K_6$                                       | $4K_1 + 4K_2 + 4K_3 + 4K_4$ |
| $\sigma_h (1)$  | $K_1 + K_2 + K_3 + K_4$                                        |                             |
| $\sigma_h (2)$  | $K_1 + K_2 + K_3 + K_4$                                        |                             |
| $\sigma_h (3)$  | $K_1 + K_2 + K_3 + K_4$                                        | $6K_1 + 6K_2 + 6K_3 + 6K_4$ |

Die letzte Spalte der Tabelle enthält analog Gleichung [2] auf Seite 33 die Ausdrücke  $\sum \chi_R^{(E_g)} R_{jK_1}$  für Symmetrieoperationen des gleichen Typs  $R_j$  unter Berücksichtigung der durch die Transformationen entstandenen Vorzeichenänderungen. Die Gesamtsumme beträgt  $24K_1 + 24K_2 + 24K_3 + 24K_4$  und die zweite Symmetriekoordinate für  $b$  in  $E_g$  ist durch die Linearkombination  $K_1 + K_2 + K_3 + K_4$  gegeben:

$$S_{b_2} = \frac{1}{4} (b_{11} + b_{12} + b_{13} + b_{14} - b_{21} - b_{23} - b_{31} - b_{33} - b_{41} - b_{43} - b_{51} - b_{53} + b_{61} + b_{62} + b_{63} + b_{64})$$

Die jetzt noch fehlenden fünf Symmetriekoordinaten in  $E_g$  müssen entsprechend den Auswahlregeln (Tabelle 7) aus den Winkelkoordinaten  $\beta$ ,  $\theta$  und  $\gamma$  gebildet werden. Man erhält sie aus den abgeleiteten Beziehungen durch Austausch der inneren Koordinaten  $t$  und  $b$  gegen Winkelkombinationen mit gleicher Lagesymmetrie

$$\begin{aligned} S_\beta &= N \sum \beta_{ij}, \quad \text{analog } S_t \\ S_{\theta\gamma(1)} &= N_1 \sum (2\gamma_{ij} + \theta_{ij}), \quad \text{analog } S_{b_1} \\ S_{\theta\gamma(2)} &= N_2 \sum (2\gamma_{ij} + \theta_{ij}), \quad \text{analog } S_{b_2} \\ S_{\theta\gamma(3)} &= N_3 \sum (2\gamma_{ij} - \theta_{ij}), \quad \text{analog } S_{b_1} \\ S_{\theta\gamma(4)} &= N_4 \sum (2\gamma_{ij} - \theta_{ij}), \quad \text{analog } S_{b_2} \end{aligned}$$

Von diesen Symmetriekoordinaten sind nur die ersten drei eindeutig redundant. Man muß daher auch in dieser Symmetrieklasse nach linearen Abhängigkeiten in der G-Matrix suchen, um die beiden überschüssigen Beziehungen eliminieren zu können.

d) Die Symmetriekoordinaten in der ramanaktiven Symmetrieklasse  $F_{2g}$

In der Symmetrieklasse  $F_{2g}$  müssen vier Symmetriekoordinaten aufgestellt werden, und zwar je eine für  $b$  und  $\theta$  sowie zwei für  $\beta$ . Redundanzen treten nicht auf. Um die Symmetriekoordinate für die inneren Koordinaten  $b$  abzuleiten, wird  $b_{11}$  in alle  $b_{ij}$  transformiert:

| Transformation              | Symmetrieoperationen | Summe der Charakterwerte |
|-----------------------------|----------------------|--------------------------|
| $b_{11} \rightarrow b_{11}$ | I $\sigma_h$         | 2                        |
| $b_{12}$                    | $C_4$ $\sigma_d$     | 0                        |
| $b_{13}$                    | $C_2$ $\sigma_h$     | -2                       |
| $b_{14}$                    | $C_4$ $\sigma_d$     | 0                        |
| $b_{21}$                    | $C_2$ $\sigma_d$     | 2                        |
| $b_{22}$                    | $C_3$ $S_6$          | 0                        |
| $b_{23}$                    | $C_4$ $S_4$          | -2                       |
| $b_{24}$                    | $C_3$ $S_6$          | 0                        |

|                      |          |         |            |    |
|----------------------|----------|---------|------------|----|
| $b_{11} \rightarrow$ | $b_{31}$ | $C_3$   | $S_6$      | 0  |
|                      | $b_{32}$ | $C_2$   | $S_4$      | 0  |
|                      | $b_{33}$ | $C_3$   | $S_6$      | 0  |
|                      | $b_{34}$ | $C_4$   | $\sigma_d$ | 0  |
|                      | $b_{41}$ | $C_4$   | $S_4$      | -2 |
|                      | $b_{42}$ | $C_3$   | $S_6$      | 0  |
|                      | $b_{43}$ | $C_2$   | $\sigma_d$ | 2  |
|                      | $b_{44}$ | $C_3$   | $S_6$      | 0  |
|                      | $b_{51}$ | $C_3$   | $S_6$      | 0  |
|                      | $b_{52}$ | $C_4$   | $\sigma_d$ | 0  |
|                      | $b_{53}$ | $C_3$   | $S_6$      | 0  |
|                      | $b_{54}$ | $C_2$   | $S_4$      | 0  |
|                      | $b_{61}$ | $C_2^H$ | $\sigma_h$ | -2 |
|                      | $b_{62}$ | $C_2$   | $S_4$      | 0  |
|                      | $b_{63}$ | $C_2^H$ | $i$        | 2  |
|                      | $b_{64}$ | $C_2$   | $S_4$      | 0  |

Hieraus ergibt sich für  $S_b$  in  $F_{2g}$

$$S_b = \frac{1}{2\sqrt{2}}(b_{11}-b_{13}+b_{21}-b_{23}-b_{41}+b_{43}-b_{61}+b_{63})$$

und durch Einsetzen der zugehörigen Winkel  $\theta$  die Linearkombination für  $S_\theta$

$$S_\theta = \frac{1}{2\sqrt{2}}(\theta_{11}-\theta_{13}+\theta_{21}-\theta_{23}-\theta_{41}+\theta_{43}-\theta_{61}+\theta_{63})$$

Auch eine der Symmetriekoordinaten für  $\beta$  erhält man, indem man in  $S_b$  die Bindungen  $b$  durch die entsprechende Linearkombination aus zwei Winkeln  $\beta$  ersetzt:

$$S_{\beta_1} = \frac{1}{4}(\beta_{11}-\beta_{12}-\beta_{13}+\beta_{14}+\beta_{21}-\beta_{22}-\beta_{23}+\beta_{24}-\beta_{41}+\beta_{42}+\beta_{43}-\beta_{44}-\beta_{61}+\beta_{62}+\beta_{63}-\beta_{64})$$

Die zweite Symmetriekoordinate für  $\beta$  wird wieder nach der K-Methode ermittelt. Die Linearkombination, die für die Winkel  $\beta$  in  $F_{2g}$  die Eigenschaften eines nichtmischbaren

Satzes besitzt, wird aus vier gegenüberliegenden Winkeln  $\beta$  gebildet:



Dieser nichtmischbare Satz hat die Punktsymmetrie  $D_{2h}$ , und die Symmetrieklasse  $F_{2g}$  in  $O_h$  spaltet gemäß (20) in  $A_g$ ,  $B_{2g}$  und  $B_{3g}$  auf. Die entsprechenden Schwingungsformen lassen sich folgendermaßen darstellen:



Zur Konstruktion der Symmetriekoordinate müssen diejenigen Sätze  $K$  transformiert werden, die zur Klasse  $A_g$  in  $D_{2h}$  gehören, da in  $B_{3g}$  keine Schwingungsform existiert und aus Linearkombinationen  $K$  gemäß  $B_{2g}$  die schon bekannte Symmetriekoordinate  $S_{\beta_1}$  erhalten wird.

$$K_1 = \beta_{11} + \beta_{13} + \beta_{32} + \beta_{34}$$

$$K_4 = \beta_{22} + \beta_{24} + \beta_{41} + \beta_{43}$$

$$K_2 = \beta_{12} + \beta_{14} + \beta_{31} + \beta_{33}$$

$$K_5 = \beta_{31} + \beta_{33} + \beta_{52} + \beta_{54}$$

$$K_3 = \beta_{21} + \beta_{23} + \beta_{42} + \beta_{44}$$

$$K_6 = \beta_{32} + \beta_{34} + \beta_{51} + \beta_{53}$$

$K_5$  wird in alle Sätze  $K$  transformiert und es gilt:

| Transformation        | Symmetrieeoperationen                      | Summe der Charakterwerte |
|-----------------------|--------------------------------------------|--------------------------|
| $K_5 \rightarrow K_5$ | I $2C_2$ $C_2''$ i $\sigma_h$ $2\sigma_d$  | 8                        |
| $K_5 \rightarrow K_6$ | $2C_4$ $2C_2''$ $2S_4$ $2\sigma_h$         | -8                       |
| $K_5 \rightarrow K_1$ | $2C_3$ $C_2$ $C_4$ $S_4$ $2S_6$ $\sigma_d$ | 0                        |
| $K_5 \rightarrow K_2$ | " " " " " "                                | 0                        |
| $K_5 \rightarrow K_3$ | " " " " " "                                | 0                        |
| $K_5 \rightarrow K_4$ | " " " " " "                                | 0                        |

Daraus folgt:

$$S_{\beta_2} = N (K_5 - K_6)$$

$$S_{\beta_2} = \frac{1}{2\sqrt{2}} (\beta_{31} - \beta_{32} + \beta_{33} - \beta_{34} - \beta_{51} + \beta_{52} - \beta_{53} + \beta_{54})$$

Es wurden also alle 18 Symmetriekoordinaten für die IR- und Ramanbanden abgeleitet, die man in Übereinstimmung mit den Auswahlregeln für die oktaedrischen Anionen vom Typ  $M_6O_{19}^{2-}$  erwarten kann (in den entarteten Klassen wurden jeweils nur eine der zwei bzw. drei möglichen Formen angegeben). Eine Zusammenstellung der Symmetriekoordinaten und eine schematische Darstellung der durch die Symmetriekoordinaten beschriebenen Bewegungsrichtungen der Atome zeigen die Tabelle 8 und die Abbildungen 12a - d.

Um in den Symmetrieklassen  $A_{1g}$  und  $E_g$  nur mit der erlaubten Anzahl von Symmetriekoordinaten zu rechnen, sollen auch die Symmetriekoordinaten  $S_{\theta\gamma}$  in  $A_{1g}$  sowie  $S_{\theta\gamma^{(3)}}$  und  $S_{\theta\gamma^{(4)}}$  in  $E_g$  als redundante Koordinaten  $S_{R_1}$ ,  $S_{R_2}$  und  $S_{R_3}$  aufgefaßt werden. Da ihre Beiträge zur potentiellen Energie jedoch nicht gleich Null sind, muß man sie in den F-Matrizen berücksichtigen.

TABELLE 8 Zusammenstellung der Symmetriekoordinaten  
(Zur besseren Übersicht werden die Symmetriekoordinaten fortlaufend numeriert; diese Numerierung wird im weiteren Verlauf der Arbeit stets beibehalten)

1. Rasse  $A_{1g}$

$$S_1 = S_t \text{ in } A_{1g} = \frac{1}{\sqrt{6}}(t_1+t_2+t_3+t_4+t_5+t_6)$$

$$S_2 = S_b \text{ in } A_{1g} = \frac{1}{2\sqrt{6}} \sum b_{ij}$$

$$S_3 = S_c \text{ in } A_{1g} = \frac{1}{\sqrt{6}}(c_1+c_2+c_3+c_4+c_5+c_6)$$

$$S_{R_1} = S_{\theta\gamma} \text{ in } A_{1g} = N_{R_1} \sum (2\gamma_{ij} - \theta_{ij})$$

2. Rasse  $E_g$

$$S_4 = S_t \text{ in } E_g = \frac{1}{2\sqrt{3}}(2t_1-t_2-t_3-t_4-t_5+2t_6)$$

$$S_5 = S_{b_1} \text{ in } E_g = \frac{1}{4\sqrt{3}}(b_{11}+b_{12}+b_{13}+b_{14}+b_{21}-2b_{22}+b_{23}-2b_{24}+b_{31}-2b_{32}+b_{33}-2b_{34}+b_{41}-2b_{42}+b_{43}-2b_{44}+b_{51}-2b_{52}+b_{53}-2b_{54}+b_{61}+b_{62}+b_{63}+b_{64})$$

$$S_6 = S_{b_2} \text{ in } E_g = \frac{1}{4}(b_{11}+b_{12}+b_{13}+b_{14}-b_{21}-b_{23}-b_{31}-b_{33}-b_{41}-b_{43}-b_{51}-b_{53}+b_{61}+b_{62}+b_{63}+b_{64})$$

$$S_7 = S_c \text{ in } E_g = \frac{1}{2\sqrt{3}}(2c_1-c_2-c_3-c_4-c_5+2c_6)$$

$$S_{R_2} = S_{\theta\gamma(3)} \text{ in } E_g = N_{R_2} \sum (2\bar{\gamma}_{ij} - \theta_{ij}), \text{ analog } S_5$$

$$S_{R_3} = S_{\theta\gamma(4)} \text{ in } E_g = N_{R_3} \sum (2\gamma_{ij} - \theta_{ij}), \text{ analog } S_6$$

TABELLE 8 (Fortsetzung)

3. Rasse F<sub>2g</sub>

$$S_8 = S_b \text{ in } F_{2g} = \frac{1}{2\sqrt{2}}(b_{11}-b_{13}+b_{21}-b_{23}-b_{41}+b_{43}-b_{61}+b_{63})$$

$$S_9 = S_\theta \text{ in } F_{2g} = \frac{1}{2\sqrt{2}}(\theta_{11}-\theta_{13}+\theta_{21}-\theta_{23}-\theta_{41}+\theta_{43}-\theta_{61}+\theta_{63})$$

$$S_{10} = S_{\beta_1} \text{ in } F_{2g} = \frac{1}{4}(\beta_{11}-\beta_{12}-\beta_{13}+\beta_{14}+\beta_{21}-\beta_{22}-\beta_{23}+\beta_{24} \\ -\beta_{41}+\beta_{42}+\beta_{43}-\beta_{44}-\beta_{61}+\beta_{62}+\beta_{63}-\beta_{64})$$

$$S_{11} = S_{\beta_2} \text{ in } F_{2g} = \frac{1}{2\sqrt{2}}(\beta_{31}-\beta_{32}+\beta_{33}-\beta_{34}-\beta_{51}+\beta_{52}-\beta_{53}+\beta_{54})$$

4. Rasse F<sub>1u</sub>

$$S_{12} = S_t \text{ in } F_{1u} = \frac{1}{\sqrt{2}}(t_1 - t_6)$$

$$S_{13} = S_{b_1} \text{ in } F_{1u} = \frac{1}{2\sqrt{2}}(b_{11}+b_{12}+b_{13}+b_{14}-b_{61}-b_{62}-b_{63}-b_{64})$$

$$S_{14} = S_{b_2} \text{ in } F_{1u} = \frac{1}{2\sqrt{2}}(b_{21}-b_{23}+b_{31}-b_{33}+b_{41}-b_{43}+b_{51}-b_{53})$$

$$S_{15} = S_c \text{ in } F_{1u} = \frac{1}{\sqrt{2}}(c_1 - c_6)$$

$$S_{16} = S_\theta \text{ in } F_{1u} = \frac{1}{2\sqrt{2}}(\theta_{21}-\theta_{23}+\theta_{31}-\theta_{33}+\theta_{41}-\theta_{43}+\theta_{51}-\theta_{53})$$

$$S_{17} = S_\beta \text{ in } F_{1u} = \frac{1}{4}(\beta_{21}-\beta_{22}-\beta_{23}+\beta_{24}+\beta_{31}-\beta_{32}-\beta_{33}+\beta_{34} \\ +\beta_{41}-\beta_{42}-\beta_{43}+\beta_{44}+\beta_{51}-\beta_{52}-\beta_{53}+\beta_{54})$$

$$S_{18} = S_{\theta\gamma} \text{ in } F_{1u} = \frac{1}{2\sqrt{6}}(2\gamma_{11}+2\gamma_{12}-\theta_{11}-\theta_{12}-\theta_{13}-\theta_{14}-2\gamma_{61}-2\gamma_{62} \\ +\theta_{61}+\theta_{62}+\theta_{63}+\theta_{64})$$

Abbildung 12a. Darstellung der Schwingungsformen in der Symmetrieklasse  $A_{1g}$

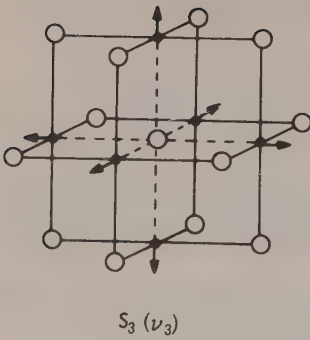
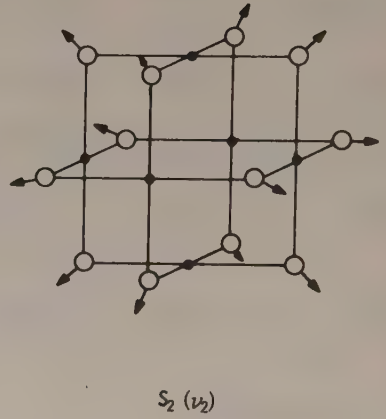
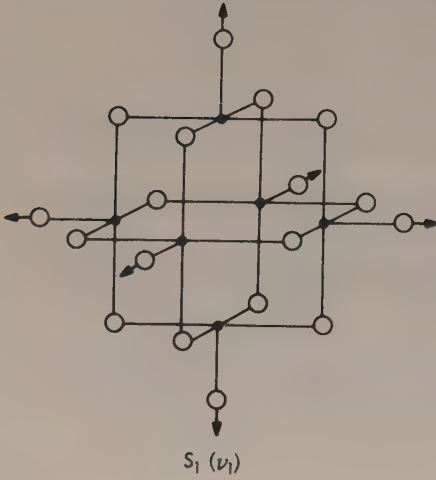


Abbildung 12b. Darstellung der Schwingungsformen in der Symmetrieklasse  $E_g$

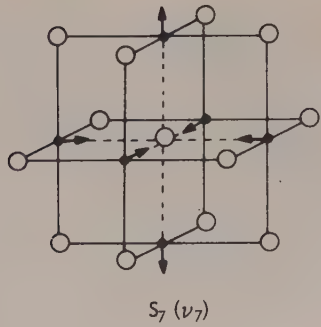
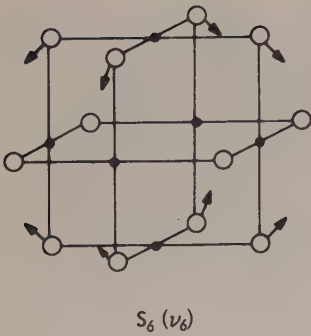
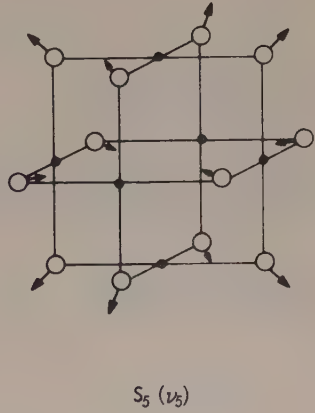
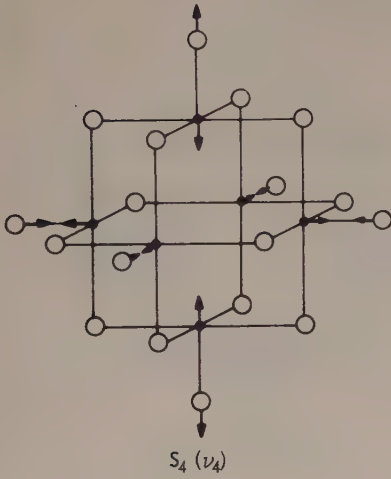
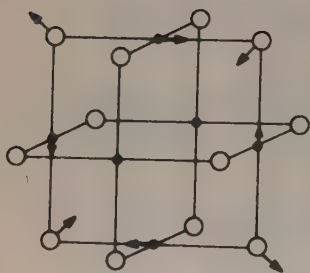
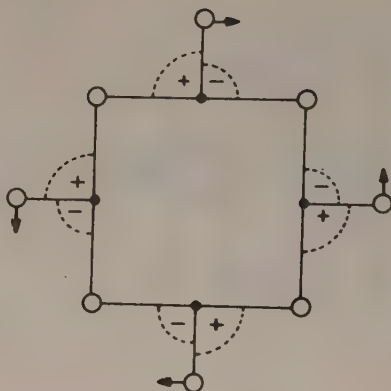


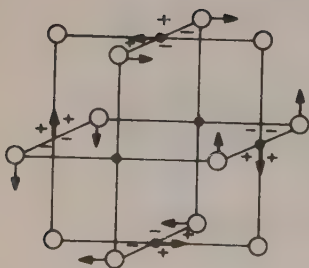
Abbildung 12c. Darstellung der Schwingungsformen in der Symmetrieklasse  $F_{2g}$



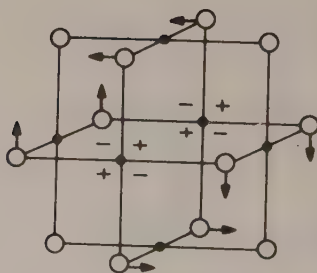
$S_8 (\nu_8)$



$S_9 (\nu_9)$



$S_{10} (\nu_{10})$



$S_{11} (\nu_{11})$

Abbildung 12d. Darstellung der Schwingungsformen in der Symmetrieklasse  $F_{1u}$

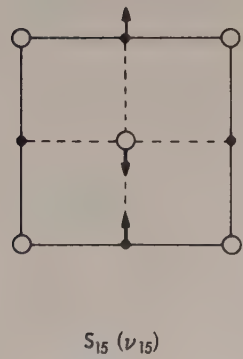
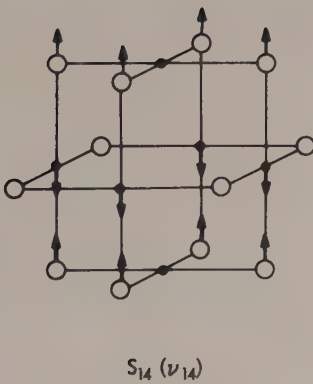
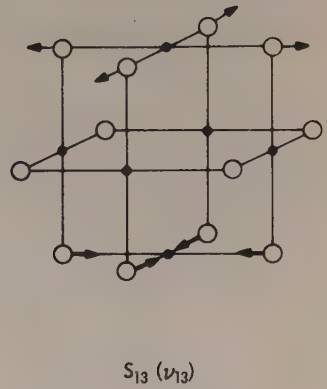
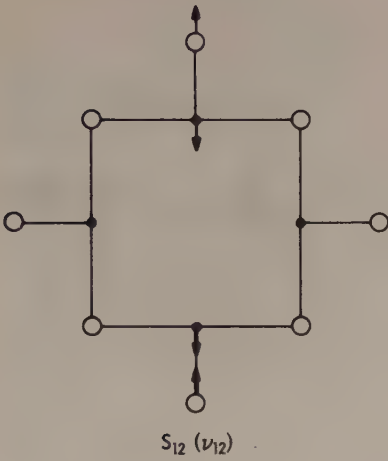
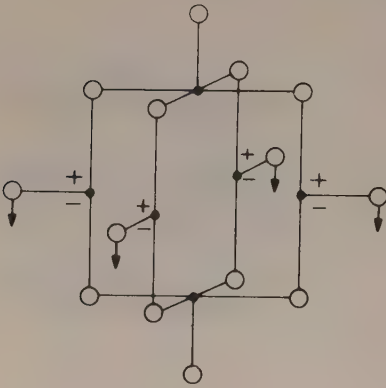
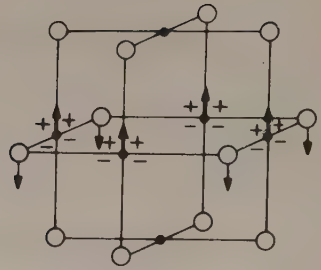


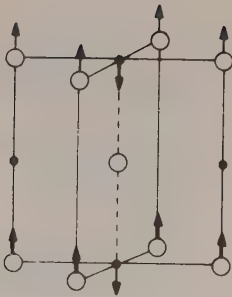
Abbildung 12d. (Fortsetzung)



$S_{16} (\nu_{16})$



$S_{17} (\nu_{17})$



$S_{18} (\nu_{18})$

### 4.3.3. Bandenzuordnung

Die in Tabelle 8 zusammengestellten Symmetriekoordinaten  $S_1$  bis  $S_{18}$  charakterisieren 11 Raman-Schwingungen  $\nu_1$  bis  $\nu_{11}$  (Abb. 12a, 12b und 12c) und 7 IR-Schwingungen  $\nu_{12}$  bis  $\nu_{18}$  (Abb. 12d).

Wie Tabelle 3 zeigt, treten in den IR-Spektren alle 7 Banden auf. Auch die Ramanspektren sind nahezu vollständig, da ein Laser-Ramangerät mit Argonion-Laseranregung zur Verfügung stand. Die Anregungsenergie des Lasers reichte aus, um selbst von den nicht sehr konzentrierten Lösungen der Salze Spektren mit genügend intensiven Spektrallinien zu erhalten, so daß die meisten polarisierten Banden ermittelt werden konnten.

Oberhalb  $300\text{ cm}^{-1}$  sind die Banden des Molybdates und Wolframats um rund 100 Wellenzahlen gegenüber  $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$  und  $\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{8-}$  nach höheren Wellenzahlen verschoben. Davon abgesehen sind sich die Schwingungsspektren aller vier Salze jedoch sehr ähnlich, wodurch die Zuordnung außerordentlich erleichtert wird.

Die frequenzhöchsten Banden zeigen jeweils die drei Valenzschwingungen der endständigen Metall-Sauerstoffbindungen  $t$  an, da diese Bindungen die festesten Bindungen im Molekül mit teilweisem Doppelbindungscharakter darstellen. Es sind dies die Schwingungen  $\nu_1$  und  $\nu_4$  in den ramanaktiven Symmetrieklassen  $A_{1g}$  und  $E_g$  sowie die Schwingung  $\nu_{12}$  in der infrarotaktiven Klasse  $F_{lu}$ . Die polarisierten Ramanbanden bei  $896$  u.  $871\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $980$  u.  $992\text{ cm}^{-1}$  in den Nb- und Ta- bzw. Mo- und W-Verbindungen sind dann den gleichphasigen Schwingungen ( $\nu_1$  in Rasse  $A_{1g}$ ), die Banden bei  $842$  u.  $835$  bzw.  $951$  u.  $968\text{ cm}^{-1}$  im Ramanspektrum (depolarisiert) und bei  $858$  u.  $844$  bzw.  $957$  u.  $977\text{ cm}^{-1}$  im IR-Spektrum den ungleichphasigen Schwingungen ( $\nu_4$  in  $E_g$  und  $\nu_{12}$  in  $F_{lu}$ )

der terminalen Bindungen zuzuordnen:

|                         | $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ | $\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{8-}$ | $\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}$ | $\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$ |                      |
|-------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|----------------------|
| $\nu_1$ ( $A_{1g}$ )    | 896 p                           | 871 p                           | 980 p                           | 992 p                          | ( $\text{cm}^{-1}$ ) |
| $\nu_4$ ( $E_g$ )       | 842                             | 835                             | 951                             | 968                            | ( $\text{cm}^{-1}$ ) |
| $\nu_{12}$ ( $F_{lu}$ ) | 858                             | 844                             | 957                             | 977                            | ( $\text{cm}^{-1}$ ) |

Die verbrückenden Metall-Sauerstoffbindungen (b) geben Anlaß zu zwei (in Bezug auf den Sauerstoff) asymmetrischen Schwingungen  $\nu_6$  in  $E_g$  und  $\nu_{13}$  in  $F_{lu}$ . Stammreich (29) ordnete der analogen Schwingung des  $\text{CrOCr}$ -Gerüsts im Dichromat die Bande bei  $770\text{ cm}^{-1}$  und Griffith (30) der entsprechenden Schwingung im  $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$  die Ramanbande bei  $810\text{ cm}^{-1}$  zu. Diese Zuordnungen konnten von Mattes (6) durch eine Normalkoordinatenanalyse bestätigt werden, so daß man die Banden in den vorliegenden IR- und Raman-spektren zwischen  $700$  und  $850\text{ cm}^{-1}$  ebenfalls als asymmetrische Schwingungen der verbrückenden Metall-Sauerstoffbindungen ansehen kann. Da eine Schwingung ( $\nu_6$ ) ramanaktiv und die andere ( $\nu_{13}$ ) IR-aktiv ist, ergibt sich sofort die Zuordnung:

|                         | $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ | $\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{8-}$ | $\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}$ | $\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$ |                      |
|-------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|----------------------|
| $\nu_6$ ( $E_g$ )       | 730                             | 720                             | 809                             | 836                            | ( $\text{cm}^{-1}$ ) |
| $\nu_{13}$ ( $F_{lu}$ ) | 710                             | 690                             | 798                             | 812                            | ( $\text{cm}^{-1}$ ) |

Die vier anderen Schwingungen der Metall-Sauerstoffbrückenbindungen nämlich  $\nu_2$ ,  $\nu_5$  und  $\nu_8$  in den ramanaktiven Klassen  $A_{1g}$ ,  $E_g$  und  $F_{2g}$  sowie  $\nu_{14}$  in der infrarotaktiven Klasse  $F_{lu}$  sind symmetrisch. Sie müssen analog wie beim Dichromat (29) bzw. Divanadat (30) erheblich niedrigere Frequenzen haben als die asymmetrischen Schwingungen dieser Bindungen, jedoch noch energiereicher sein als diejenigen Schwingungen, an

denen die Bindungen c oder Winkeländerungen beteiligt sind. In den Spektren kommt daher für die symmetrischen Valenzschwingungen der Bindungen b im  $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$  und  $\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{8-}$  der Bereich von 400 bis 540  $\text{cm}^{-1}$  und im  $\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}$  und  $\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$  der Bereich von 500 bis 650  $\text{cm}^{-1}$  in Frage. Die IR-aktive Schwingung ( $\nu_{14}$ ) kann eindeutig zugeordnet werden; es ist jeweils die dritthöchste im IR-Spektrum der vier Salze:

|                           | $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ | $\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{8-}$ | $\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}$ | $\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$ |                      |
|---------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|----------------------|
| $\nu_{14}(\text{F}_{1u})$ | 530                             | 540                             | 602                             | 586                            | ( $\text{cm}^{-1}$ ) |

Im Ramanspektrum sind im Erwartungsbereich dagegen nur bei  $\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{8-}$  und  $\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$  die geforderten drei Banden ( $\nu_2, \nu_5, \nu_8$ ) vorhanden; beim Niobat fehlt die polarisierte und beim Molybdat fehlen die beiden depolarisierten Banden. Man beobachtet an dieser Stelle im Ramanspektrum des Molybdats nur eine extrem breite polarisierte Bande (Halbwertsbreite c.a. 80  $\text{cm}^{-1}$ ). Die polarisierten Banden im Spektrum des  $\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}$  und  $\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$  entsprechen der totalsymmetrischen Schwingung  $\nu_2$ . Über den Polarisationsgrad der Banden des Tantalats bei 470 bzw. 403  $\text{cm}^{-1}$  kann keine Aussage gemacht werden, da ihre Intensitäten in den Lösungsspektren zur Messung des Polarisationszustandes zu gering sind. Es ist jedoch sicher, daß die mittlere Bande (470  $\text{cm}^{-1}$ ) im betrachteten Bereich wie beim Wolframat zu  $A_{1g}$  gehört. Von den beiden depolarisierten Banden im Ramanspektrum wird im Gegensatz zu Spiro (15) die frequenzhöhere Bande der  $F_{2g}$ -Schwingung  $\nu_8$  und die tiefere der  $E_g$ -Schwingung  $\nu_5$  zugeordnet, da die Bewegung der Sauerstoffatome in der Schwingungsform  $\nu_8$  ungekoppelt verläuft. Außerdem würden bei umgekehrter Zuordnung im Ramanspektrum drei Schwingungen der Symmetrieklasse  $E_g$  hintereinanderliegen, was sehr unwahrscheinlich ist. Es gilt daher:

|                      | $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ | $\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{8-}$ | $\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}$ | $\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$ |                      |
|----------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|----------------------|
| $\nu_8$ ( $F_{2g}$ ) | 532                             | 519                             | -                               | 658                            | ( $\text{cm}^{-1}$ ) |
| $\nu_2$ ( $A_{1g}$ ) | -                               | 470(p?)                         | 580 p                           | 557 p                          | ( $\text{cm}^{-1}$ ) |
| $\nu_5$ ( $E_g$ )    | 463                             | 403                             | -                               | 501                            | ( $\text{cm}^{-1}$ ) |

Die Bindungen c vom Metall zum zentralen Sauerstoff ergeben drei Schwingungen. Eine ( $\nu_{15}$ ) ist IR-aktiv und stellt eine asymmetrische Valenzschwingung des zentralen Sauerstoffs dar. Sie muß der höchsten der noch nicht klassifizierten IR-Banden zugeschrieben werden. In allen vier Spektren tritt diese Bande zwischen 400 und 450  $\text{cm}^{-1}$  auf:

|                         | $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ | $\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{8-}$ | $\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}$ | $\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$ |                      |
|-------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|----------------------|
| $\nu_{15}$ ( $F_{1u}$ ) | 411                             | 400                             | 438                             | 444                            | ( $\text{cm}^{-1}$ ) |

Von den beiden ramanaktiven Schwingungen ( $\nu_3$  und  $\nu_7$ ) liefert eine ( $\nu_3$ ) polarisierte Banden. Diese sind in den Lösungs-Ramanspektren des Niobats (283  $\text{cm}^{-1}$ ), Molybdats (278  $\text{cm}^{-1}$ ) und Wolframats (230  $\text{cm}^{-1}$ ) sofort zu erkennen. Beim Tantalat ist wegen der starken Streustrahlung der Lösung in der Nähe der Erregerlinie eine Bestimmung des Polarisationszustandes der beiden in diesem Bereich liegenden Banden (275 und 218  $\text{cm}^{-1}$ ) nicht möglich. Allerdings kann man mit ziemlicher Sicherheit die Bande bei 218  $\text{cm}^{-1}$  der  $A_{1g}$ -Schwingung zuordnen, da die Bande bei 275  $\text{cm}^{-1}$  für eine totalsymmetrische Schwingung zu breit und zu unscharf ist. Auch wäre eine Differenz von nur sieben Wellenzahlen zur entsprechenden Schwingung im Niobat ungewöhnlich, denn die zugehörigen Banden des Molybdats und Wolframats unterscheiden sich um fast 50  $\text{cm}^{-1}$ . Die Zuordnung lautet daher:

|                  | $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ | $\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{8-}$ | $\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}$ | $\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$ |
|------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| $\nu_3 (A_{1g})$ | 283 p                           | 218 ?                           | 278 p                           | 230 p (cm <sup>-1</sup> )      |

Diese Banden liegen bei ziemlich niedrigen Frequenzen, weil sie eine Pulsationsbewegung der Metallatome darstellen und da - wie bereits Spiro und Mitarbeiter (15) zeigten - winkelerhaltende, nicht abstandserhaltende Kräfte (Metall - zentraler Sauerstoff) für die Frequenzen dieser Banden verantwortlich sind. Dasselbe gilt für die Schwingung  $\nu_7$  in  $E_g$ . Nach den in (31) angegebenen Beispielen besitzen Pulsationsschwingungen relativ hohe Intensitäten. Es kommen daher für  $\nu_7$  aufgrund der Amplituden folgende Banden in Frage:

|               | $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ | $\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{8-}$ | $\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}$ | $\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$ |
|---------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| $\nu_7 (E_g)$ | 225                             | ?                               | 197                             | 178 (cm <sup>-1</sup> )        |

Eine entsprechende Bande im Ramanspektrum des Tantalats ist nicht eindeutig zu erkennen. Im Erwartungsbereich liegen die Banden 218 und 175 cm<sup>-1</sup>.

Die restlichen noch zuzuordnenden Banden gehören zu Deformationsschwingungen. Die frequenzhöchsten dürften  $\nu_9$  in  $F_{2g}$  (Ramanspektrum) und  $\nu_{16}$  in  $F_{1u}$  (IR-Spektrum) sein, da sich in ihrem Verlauf ausschließlich die Winkel  $\theta$  ändern und hierbei die festen endständigen Bindungen beansprucht werden. Im Infrarotspektrum ist die Zuordnung unproblematisch, denn von den übriggebliebenen Banden können in Übereinstimmung mit (6) nur die relativ hohen Banden zwischen 310 und 370 cm<sup>-1</sup> von der Schwingung  $\nu_{16}$  stammen:

|                     | $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ | $\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{8-}$ | $\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}$ | $\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$ |
|---------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| $\nu_{16} (F_{1u})$ | 312                             | 334                             | 356                             | 369 (cm <sup>-1</sup> )        |

Die Schwingung  $\nu_9$  in Rasse  $F_{2g}$  wird dagegen nur im Raman-spektrum des  $Ta_6O_{19}^{8-}$  als schwache Bande bei  $275\text{ cm}^{-1}$  beobachtet. In den Spektren des  $Mo_6O_{19}^{2-}$  und  $W_6O_{19}^{2-}$  sind die entsprechenden Banden vermutlich zur Beobachtung zu schwach. Auch im Ramanspektrum des  $Nb_6O_{19}^{8-}$  tritt keine Bande auf, die eindeutig von der Schwingung  $\nu_9$  herrührt, denn die Bande bei  $283\text{ cm}^{-1}$  sollte aufgrund ihrer Polari-sation zu  $\nu_3$  in Rasse  $A_{1g}$  gehören.

|                  | $Nb_6O_{19}^{8-}$ | $Ta_6O_{19}^{8-}$ | $Mo_6O_{19}^{2-}$ | $W_6O_{19}^{2-}$ |                      |
|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------------|----------------------|
| $\nu_9 (F_{2g})$ | ?                 | 275               | -                 | -                | ( $\text{cm}^{-1}$ ) |

Zum Schluß müssen noch den IR-aktiven Schwingungen  $\nu_{17}$  (Deformation der Winkel  $\beta$ ) und  $\nu_{18}$  (Deformation der Winkel  $\gamma$  zusammen mit  $\theta$ ) sowie den ramanaktiven Schwin-gungen  $\nu_{10}$  und  $\nu_{11}$  aus  $F_{2g}$  (Deformation der Winkel  $\beta$ ) Banden zugeordnet werden. Im Verlauf der Schwingungen  $\nu_{17}$  und  $\nu_{18}$  bewegen sich die Metallatome mit. Da in  $\nu_{17}$  die Bewegung der Metallatome nicht gekoppelt ist, ist  $\nu_{17}$  gegenüber  $\nu_{18}$  diejenige Schwingung mit der höheren Frequenz im IR-Spektrum:

|                     | $Nb_6O_{19}^{8-}$ | $Ta_6O_{19}^{8-}$ | $Mo_6O_{19}^{2-}$ | $W_6O_{19}^{2-}$ |                      |
|---------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------------|----------------------|
| $\nu_{17} (F_{1u})$ | 234               | 222               | 220               | 226              | ( $\text{cm}^{-1}$ ) |
| $\nu_{18} (F_{1u})$ | 195               | 174               | 192               | 174              | ( $\text{cm}^{-1}$ ) |

Auch die ramanaktive Deformationsschwingung  $\nu_{10}$  verläuft derart, daß die Metallatome mitschwingen. Man erkennt, daß ihre Bewegung stark gekoppelt ist. Aus diesem Grunde dürfte die Schwingung  $\nu_{10}$  die tiefste Schwingung überhaupt sein und die Zuordnung lautet:

|                     | $Nb_6O_{19}^{8-}$ | $Ta_6O_{19}^{8-}$ | $Mo_6O_{19}^{2-}$ | $W_6O_{19}^{2-}$ |                      |
|---------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------------|----------------------|
| $\nu_{10} (F_{2g})$ | (100)             | -                 | 125               | 122              | ( $\text{cm}^{-1}$ ) |

Im Ramanspektrum des Niobats konnte wegen der starken Streustrahlung die entsprechende Bande nicht mit Sicherheit und im Spektrum des Tantalats konnte sie überhaupt nicht beobachtet werden.

Die restliche Bande in jedem Ramanspektrum ist der Schwingung  $\nu_{11}$ , bei der die Metallatome in Ruhe bleiben, zuzuordnen:

|                           | $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ | $\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{8-}$ | $\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}$ | $\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$ |                      |
|---------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|----------------------|
| $\nu_{11}(\text{F}_{2g})$ | 210                             | 175                             | 168                             | 215                            | ( $\text{cm}^{-1}$ ) |

#### 4.3.4. Strukturparameter und G-Matrizen

Um aus den vorliegenden spektroskopischen Daten Kraftkonstanten nach Gleichung [17] auf Seite 22 zu berechnen, muß zuerst die G-Matrix (Matrix der kinetischen Energie) konstruiert werden. Da die G-Matrix neben den Atommassen auch Kernabstände und Valenzwinkel enthält, ist eine genaue Kenntnis der Strukturparameter der vorliegenden Verbindungen erforderlich. Gegeben sind durch die Arbeiten von Lindquist (10,11) und Hüllen (14) jedoch nur die Abstände der Metallatome mit 3,34 Å beim Niobat und Tantalat sowie 3,28 Å beim Wolframat, so daß die Metall-Sauerstoffabstände und die erforderlichen Winkel durch Vergleich mit Strukturuntersuchungen an anderen Polyanionen und mit Hilfe geometrischer Überlegungen ermittelt werden müssen.

Von Flynn und Stucky (32) wurde kürzlich die Struktur des  $\text{MnNb}_{12}\text{O}_{38}^{12-}$ -Polyanions aufgeklärt. Dieses Anion besteht aus einem Manganatom, welches mit den Sauerstoffatomen zweier  $\text{Nb}_6\text{O}_{19}$ -Gruppen oktaedrisch verknüpft ist. Auf der dem Manganatom abgewandten Seite einer  $\text{Nb}_6\text{O}_{19}$ -Einheit entspricht die Entfernung d zweier Niobatome mit 3,34 Å genau

dem von Lindquist bestimmten Wert. Die Länge einer endständigen Niob-Sauerstoffbindung  $t$  beträgt an dieser Stelle  $1,77 \text{ \AA}$  und die einer verbrückenden Niob-Sauerstoffbindung  $b$   $1,98 \text{ \AA}$ . Diese Bindungslängen sollen für die Anionen  $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$  und  $\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{8-}$  übernommen werden. Wie Abbildung 13 zeigt, erhält man die Valenzwinkel in  $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$  und  $\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{8-}$  aus den gegebenen Abständen wie folgt:

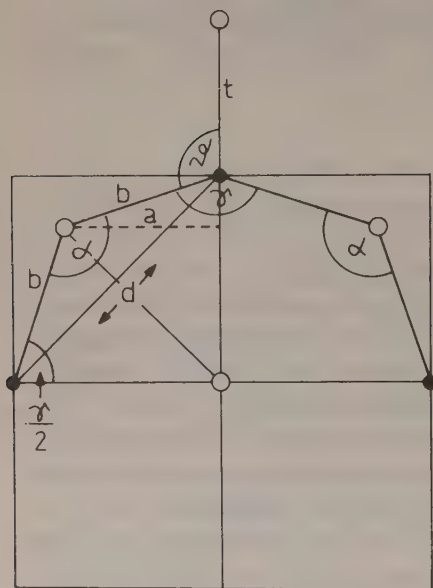


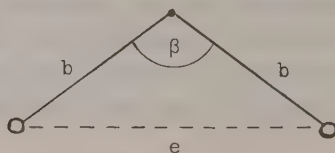
Abbildung 13

$$\begin{aligned}\sin \frac{\alpha}{2} &= \frac{d}{2b} \\ \sin \frac{\alpha}{2} &= \frac{1,67}{1,98} = 0,8434 \\ \frac{\alpha}{2} &= 57,5^\circ \\ \alpha &= 115^\circ\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\alpha + \gamma + 90^\circ &= 360^\circ \\ \gamma &= 360 - 90 - 115 [^\circ] \\ \gamma &= 155^\circ\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}2\vartheta + \gamma &= 360^\circ \\ \vartheta &= 102,5^\circ\end{aligned}$$

Für die Bestimmung des Winkels  $\beta$  muß man die Entfernung  $e$  zweier nebeneinander liegender Brückensauerstoffatome kennen:



Man ermittelt zunächst die Strecke a aus Abbildung 13:

$$\begin{aligned} a &= b \sin \frac{\gamma}{2} \\ &= 1,98 \cdot 0,9763 \\ a &= 1,933 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Zwei Strecken a bilden zusammen mit e ein rechtwinkliges Dreieck, so daß gilt:

$$\begin{aligned} e^2 &= 2 \cdot (1,933)^2 \\ e &= 2,734 \end{aligned}$$

Hieraus ergibt sich schließlich  $\beta$  :

$$\begin{aligned} \sin \frac{\beta}{2} &= \frac{e}{2b} = 0,6903 \\ \frac{\beta}{2} &= 43,65^\circ \\ \beta &= \underline{87,30^\circ} \end{aligned}$$

Zur Bestimmung der Bindungslängen und Valenzwinkel des  $\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}$ -Anions stehen Strukturdaten der Polyanionen  $\text{TeMo}_6\text{O}_{24}^{6-}$  (33) und  $\text{H}_6\text{CrMo}_6\text{O}_{24}^{3-}$  (34), die ebenfalls endständige und verbrückende Metall-Sauerstoffbindungen besitzen, zur Verfügung. In beiden Fällen wurden dieselben Bindungslängen, die auch für das  $\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$ -Anion übernommen werden können, bestimmt:

$$\begin{aligned} \text{Abstand } t (\text{Mo}-\text{O}_t) &= 1,71 \text{ \AA} \\ \text{Abstand } b (\text{Mo}-\text{O}_b) &= 1,94 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Zusammen mit dem von Hüllen (14) angegebenen Metall-Metallabstand im  $\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$  von 3,28 Å können die Winkel wieder berechnet werden:

$$\begin{aligned} \alpha &= 114^\circ \\ \beta &= 87,86^\circ \quad (a = 1,9073 \text{ \AA}) \\ \gamma &= 156^\circ \\ \vartheta &= 102^\circ \end{aligned}$$

Der Vollständigkeit halber sollen noch die Abstände  $c$  der Metallatome zum zentralen Sauerstoff angegeben werden. Sie ergeben sich aus der Halbierung der Raumdiagonalen der Metalloktäeder und betragen im  $Nb_6O_{19}^{8-}$  bzw.  $Ta_6O_{19}^{8-}$  2,36 Å und im  $Mo_6O_{19}^{2-}$  bzw.  $W_6O_{19}^{2-}$  2,33 Å. Eine Zusammenstellung der Strukturparameter gibt Tabelle 9.

TABELLE 9 Strukturparameter der Anionen  $Nb_6O_{19}^{8-}$ ,  $Ta_6O_{19}^{8-}$ ,  $Mo_6O_{19}^{2-}$  und  $W_6O_{19}^{2-}$  (vgl. Abb.11)

|                   | $Nb_6O_{19}^{8-}$ und $Ta_6O_{19}^{8-}$ | $Mo_6O_{19}^{2-}$ und $W_6O_{19}^{2-}$ |     |
|-------------------|-----------------------------------------|----------------------------------------|-----|
| d (Metall-Metall) | 3,34                                    | 3,28                                   | (Å) |
| t                 | 1,77                                    | 1,71                                   | (Å) |
| b                 | 1,98                                    | 1,94                                   | (Å) |
| c                 | 2,36                                    | 2,36                                   | (Å) |
| $\alpha$          | 115°                                    | 114°                                   |     |
| $\beta$           | 87,3°                                   | 87,86°                                 |     |
| $\gamma$          | 155°                                    | 156°                                   |     |
| $\theta$          | 102,5°                                  | 102°                                   |     |

Sind die Strukturparameter bekannt, kann die G-Matrix nach einem in (35) beschriebenen Verfahren aufgestellt werden. Die G-Matrix ist definiert als

$$G = B \cdot M^{-1} \cdot \tilde{B}$$

$M^{-1}$  ist eine Diagonalmatrix, die die reziproken Atommassen der beteiligten Atome enthält und die Matrix B ist gegeben durch

$$R = B \cdot Q$$

R und Q sind Spaltenmatrizen. R enthält innere Koordinaten ( $\Delta r$ ) und Q die Verrückungsvektoren  $q$  der beteiligten Atome, deren Komponenten entlang der drei Achsen des Koordinatensystems die kartesischen Verrückungskordinaten sind. Die

Elemente  $B_{ij}$  der Matrix B stellen also die Koeffizienten dar, die zur Bildung der inneren Koordinaten aus kartesischen Koordinaten notwendig sind. Sie sind durch die Geometrie des Moleküls gegeben.

Für die maschinelle Berechnung der B-Matrix stehen spezielle Rechenprogramme zur Verfügung, die die Elemente  $B_{ij}$  aus der durch die Strukturparameter bestimmten Lage der Atome im dreidimensionalen Raum ableiten.  $\tilde{B}$  ist die transponierte Matrix zu B, die man aus B durch Vertauschen der Zeilen und Spalten erhält. Die Gleichung  $G = B \cdot M^{-1} \cdot \tilde{B}$  liefert dann die G-Matrix in inneren Koordinaten ( $G_i$ ).

Die Normierung der Wechselwirkungskraftkonstanten zwischen Bindungen und Winkeln [mdyn] bzw. der Deformationskraftkonstanten [mdyn·Å] auf die gleiche Dimension wie Valenzkraftkonstanten [mdyn/Å] erfolgt durch Division der entsprechenden G-Matrixglieder durch den Abstand  $M-O_b$  bzw.  $(M-O_b)^2$ .

Um die G-Matrix in Symmetriekoordinaten ( $G_s$ ) für die jeweilige Symmetrieklasse zu erhalten, muß man die Transformation  $G_s = U \cdot G_i \cdot \tilde{U}$  ausführen. Die Matrix U hat so viele Spalten wie innere Koordinaten vorhanden sind und so viele Zeilen wie Symmetriekoordinaten in der betrachteten Symmetrieklasse auftreten. Sie wird aus den Koeffizienten der inneren Koordinaten in den Symmetriekoordinaten gebildet.  $\tilde{U}$  ist die zu U transponierte Matrix.

Die auf diese Weise berechneten numerischen Werte der G-Matrixglieder für die Symmetrieklassen  $F_{1u}$ ,  $A_{1g}$ ,  $E_g$  und  $F_{2g}$  zeigen die Tabellen 10, 11, 12 und 13. Da in den Klassen  $A_{1g}$  und  $E_g$  überschüssige Symmetriekoordinaten abgeleitet wurden, von denen nicht alle sofort eliminierbar sind, müssen in den vollständigen G-Matrizen dieser Klassen lineare Abhängigkeiten (Redundanzbeziehungen) auftreten, die eine Verminderung der Symmetriekoordinaten auf die nach den Auswahlregeln (Tabelle 7) erlaubte Anzahl ermöglichen.

Den geringsten Beitrag zur Potentialenergie liefern in  $A_{lg}$  und  $E_g$  die Schwingungen, an denen die inneren Koordinaten  $c$  und  $\gamma$  (zusammen mit  $\theta$ ) beteiligt sind. Es ist zweckmäßig, die Symmetriekoordinaten für  $\gamma, \theta$  anstelle derjenigen für  $c$  zu eliminieren, jedoch ist es erforderlich, ihren Beitrag zur Potentialenergie in der F-Matrix zu berücksichtigen.

Die aus den vollständigen G-Matrizen abgeleiteten Redundanzbeziehungen lauten :

$$\text{in } A_{lg}: S_{R_1} = aS_2 - bS_3 \quad a = 2,72; b = 4,56$$

$$\begin{aligned} \text{in } E_g: S_{R_2} &= aS_5 - bS_7 \quad a = 2,71; b = 2,28 \\ S_{R_3} &= cS_7 - dS_8 \quad c = 2,51; d = 1,10 \end{aligned}$$

TABELLE 10 G-Matrizen in  $F_{lu}$

a) G-Matrix in  $F_{lu}$  für  $Nb_6O_{19}^{8-}$  und  $Mo_6O_{19}^{2-}$

|                    | $S_{12}(t)$ | $S_{13}(b)$ | $S_{14}(b)$ | $S_{15}(c)$ | $S_{16}(\theta)$ | $S_{17}(\beta)$ | $S_{18}(\gamma, \theta)$ |
|--------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------------|-----------------|--------------------------|
| t)                 | 0,07292     | -0,00451    | 0,0         | -0,01042    | 0,0              | 0,0             | 0,03525                  |
| b)                 |             | 0,06446     | -0,02643    | 0,00451     | 0,01695          | -0,05664        | -0,01527                 |
| b)                 |             |             | 0,08237     | 0,0         | -0,02681         | -0,02780        | 0,09810                  |
| c)                 |             |             |             | 0,13542     | 0,0              | 0,0             | -0,03525                 |
| $\theta$ )         |             |             |             |             | 0,28058          | 0,01879         | 0,01370                  |
| $\beta$ )          |             |             |             |             |                  | 0,26641         | -0,04577                 |
| $\gamma, \theta$ ) |             |             |             |             |                  |                 | 0,30671                  |

b) G-Matrix in  $F_{lu}$  für  $Ta_6O_{19}^{8-}$  und  $W_6O_{19}^{2-}$

|                    | $S_{12}(t)$ | $S_{13}(b)$ | $S_{14}(b)$ | $S_{15}(c)$ | $S_{16}(\theta)$ | $S_{17}(\beta)$ | $S_{18}(\gamma, \theta)$ |
|--------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------------|-----------------|--------------------------|
| t)                 | 0,06794     | -0,00236    | 0,0         | -0,00544    | 0,0              | 0,0             | 0,01839                  |
| b)                 |             | 0,06352     | -0,02643    | 0,00236     | 0,01695          | -0,05664        | -0,00797                 |
| b)                 |             |             | 0,07287     | 0,0         | -0,01399         | -0,01450        | 0,09810                  |
| c)                 |             |             |             | 0,13044     | 0,0              | 0,0             | -0,01839                 |
| $\theta$ )         |             |             |             |             | 0,26328          | 0,00086         | 0,01370                  |
| $\beta$ )          |             |             |             |             |                  | 0,24782         | -0,04577                 |
| $\gamma, \theta$ ) |             |             |             |             |                  |                 | 0,24971                  |

TABELLE 11 G-Matrizen in  $A_{1g}$

a) Vollständige G-Matrix in  $A_{1g}$  für  $Nb_6O_{19}^{8-}$  und  $Mo_6O_{19}^{2-}$   
 - (mit Redundanz)

|                           | $S_1(t)$ | $S_2(b)$ | $S_3(c)$ | $S_{R_1}(\gamma, \theta)$ |
|---------------------------|----------|----------|----------|---------------------------|
| $S_1(t)$                  | 0,07292  | -0,00451 | -0,01042 | 0,03525                   |
| $S_2(b)$                  | -0,00451 | 0,03803  | 0,00451  | 0,08283                   |
| $S_3(c)$                  | -0,01042 | 0,00451  | 0,01042  | -0,03525                  |
| $S_{R_1}(\gamma, \theta)$ | 0,03525  | 0,08283  | -0,03525 | 0,38599                   |

b) Vollständige G-Matrix in  $A_{1g}$  für  $Ta_6O_{19}^{8-}$  und  $W_6O_{19}^{2-}$   
 (mit Redundanz)

|                           | $S_1(t)$ | $S_2(b)$ | $S_3(c)$  | $S_{R_1}(\gamma, \theta)$ |
|---------------------------|----------|----------|-----------|---------------------------|
| $S_1(t)$                  | 0,06794  | -0,00236 | -0,00544  | 0,018403                  |
| $S_2(b)$                  | 0,00236  | 0,03709  | 0,00236   | 0,09013                   |
| $S_3(c)$                  | -0,00544 | 0,00236  | 0,00544   | -0,018403                 |
| $S_{R_1}(\gamma, \theta)$ | 0,018403 | 0,09013  | -0,018403 | 0,32899                   |

$$\text{Redundanzbeziehung: } S_{R_1} = 2,72S_2 - 4,56S_3$$

c) G-Matrix in  $A_{1g}$  für  $Nb_6O_{19}^{8-}$  und  $Mo_6O_{19}^{2-}$  (ohne Redundanz; mit c)

|          | $S_1(t)$ | $S_2(b)$ | $S_3(c)$ |
|----------|----------|----------|----------|
| $S_1(t)$ | 0,07292  | -0,00451 | -0,01042 |
| $S_2(b)$ |          | 0,03803  | 0,00451  |
| $S_3(c)$ |          |          | 0,01042  |

d) G-Matrix in  $A_{1g}$  für  $Ta_6O_{19}^{8-}$  und  $W_6O_{19}^{2-}$  (ohne Redundanz; mit c)

|          | $S_1(t)$ | $S_2(b)$ | $S_3(c)$ |
|----------|----------|----------|----------|
| $S_1(t)$ | 0,06794  | -0,00236 | -0,00544 |
| $S_2(b)$ |          | 0,03709  | 0,00236  |
| $S_3(c)$ |          |          | 0,00544  |

TABELLE 12 G-Matrizen in  $E_g$  (ohne Redundanzen)

a) G-Matrix in  $E_g$  für  $Nb_6O_{19}^{8-}$  und  $Mo_6O_{19}^{2-}$

|          | $S_4(t)$ | $S_5(b)$ | $S_6(b)$ | $S_7(c)$ |
|----------|----------|----------|----------|----------|
| $S_4(t)$ | 0,07292  | 0,00226  | 0,00391  | -0,01042 |
| $S_5(b)$ |          | 0,03659  | 0,00085  | -0,00226 |
| $S_6(b)$ |          |          | 0,09039  | -0,00391 |
| $S_7(c)$ |          |          |          | 0,01042  |

b) G-Matrix in  $E_g$  für  $Ta_6O_{19}^{8-}$  und  $W_6O_{19}^{2-}$

|          | $S_4(t)$ | $S_5(b)$ | $S_6(b)$ | $S_7(c)$ |
|----------|----------|----------|----------|----------|
| $S_4(t)$ | 0,06794  | 0,00118  | 0,00204  | -0,00544 |
| $S_5(b)$ |          | 0,03633  | 0,00044  | -0,00118 |
| $S_6(b)$ |          |          | 0,08969  | -0,00204 |
| $S_7(c)$ |          |          |          | 0,00544  |

TABELLE 13 G-Matrizen in  $F_{2g}$ a) G-Matrix in  $F_{2g}$  für  $Nb_6O_{19}^{8-}$  und  $Mo_6O_{19}^{2-}$ 

|                 | $S_8(b)$ | $S_9(\theta)$ | $S_{10}(\beta)$ | $S_{11}(\beta)$ |
|-----------------|----------|---------------|-----------------|-----------------|
| $S_8(b)$        | 0,05594  | -0,08443      | -0,00986        | 0,0             |
| $S_9(\theta)$   |          | 0,29283       | 0,01088         | 0,0             |
| $S_{10}(\beta)$ |          |               | 0,16354         | -0,16886        |
| $S_{11}(\beta)$ |          |               |                 | 0,23380         |

b) G-Matrix in  $F_{2g}$  für  $Ta_6O_{19}^{8-}$  und  $W_6O_{19}^{2-}$ 

|                 | $S_8(b)$ | $S_9(\theta)$ | $S_{10}(\beta)$ | $S_{11}(\beta)$ |
|-----------------|----------|---------------|-----------------|-----------------|
| $S_8(b)$        | 0,04644  | -0,07114      | 0,00296         | 0,0             |
| $S_9(\theta)$   |          | 0,27425       | 0,00705         | 0,0             |
| $S_{10}(\beta)$ |          |               | 0,14625         | -0,16886        |
| $S_{11}(\beta)$ |          |               |                 | 0,23380         |

#### 4.3.5. Potentialfunktion und F-Matrizen

Die F-Matrix ist die Matrix der potentiellen Energie. Sie enthält die gesuchten Kraftkonstanten, die aus den beobachteten Schwingungen und den Elementen der G-Matrix unter Anwendung der Säkulargleichung  $|\mathbf{GF} - \mathbf{E}\lambda| = 0$  berechnet werden sollen. Die einzelnen Glieder der F-Matrix werden aus der gewählten Potentialfunktion abgeleitet.

Als sinnvollste Potentialfunktion für Übergangsmetall-Sauerstoffverbindungen hat sich das allgemeine Valenzkraftfeld erwiesen (6). Um die Lösungsmannigfaltigkeit für die F-Matrix (36) bei gegebener G- und  $\lambda$ -Matrix zu überwinden, soll die Anzahl der Kraftkonstanten des allgemeinen Valenzkraftfeldes in Übereinstimmung mit (9) verringert werden, und man gelangt zu einem modifizierten Valenzkraftfeld, das gegenüber dem allgemeinen Valenzkraftfeld mehrere Vereinfachungen aufweist:

Alle Elemente  $F_{ij}$ , deren entsprechende Elemente  $G_{ij}$  gleich Null sind, werden in der F-Matrix nicht berücksichtigt. Außerdem werden Wechselwirkungskonstanten, deren zugehörige innere Koordinaten kein Atom gemeinsam haben sowie Wechselwirkungen zwischen zwei Deformationskoordinaten und Wechselwirkungen von Bindungen und Winkeln, die nicht in der gleichen Ebene liegen, vernachlässigt.

Die Ableitung der F-Matrix in Symmetriekoordinaten für jede Symmetrieklasse erfolgt nach der Methode von Wilson und Mitarbeitern (20). Im allgemeinen kann das abgekürzte Verfahren aus (20) angewandt werden. Ausnahmen liegen lediglich dann vor, wenn eine Symmetriekoordinate aus verschiedenen Typen von inneren Koordinaten besteht oder wenn ein Satz innerer Koordinaten mehr als eine Symmetriekoordinate in der betreffenden Symmetrieklasse bildet. In diesen Fällen muß gemäß (20) das ausführliche Verfahren zur Ableitung des zugehörigen F-Matrixelements benutzt werden.

Wegen der Wahl des modifizierten Valenzkraftfeldes als Potentialfunktion treten in den F-Matrizen zunächst folgende Kraftkonstanten auf:

|                                   |               |                |                     |
|-----------------------------------|---------------|----------------|---------------------|
| a) Valenzkraftkonstanten          | $f_t$         | $f_b$          | $f_c$               |
| b) Deformationskraftkonstanten    | $f_\theta$    | $f_\beta$      | $f_\gamma$          |
| c) Wechselwirkungskraftkonstanten | $f_{tb}$      | $f_{tc}$       |                     |
|                                   | $f_{bb}$      | $f_{bb'}$      | $f_{bb}^0$ $f_{bc}$ |
|                                   | $f_{cc}$      |                |                     |
|                                   | $f_{t\theta}$ | $f_{t\gamma}$  |                     |
|                                   | $f_{b\theta}$ | $f_{b\theta'}$ | $f_{b\theta}^0$     |
|                                   | $f_{b\gamma}$ | $f_{b\gamma'}$ | $f_{b\gamma}^0$     |
|                                   | $f_{b\beta}$  | $f_{b\beta'}$  |                     |
|                                   | $f_{c\gamma}$ | $f_{c\theta}$  |                     |

$f_{bb}$  charakterisiert eine Wechselwirkung zweier cis-ständiger Brückenbindungen b (z.Bsp.  $b_{11}$  mit  $b_{12}$ ) und  $f_{bb'}$  die Wechselwirkung zweier trans-ständiger Brückenbindungen (z.Bsp.  $b_{11}$  mit  $b_{13}$ ).  $f_{bb}^0$  steht für eine Wechselwirkung zweier Bindungen b über den verbrückenden Sauerstoff ( $b_{11}$  mit  $b_{21}$ ). Bei Wechselwirkungen zwischen einer Bindung b und einem Winkel bedeuten  $\theta$ ,  $\gamma$ ,  $\beta$  anliegende und  $\theta'$ ,  $\gamma'$ ,  $\beta'$  gegenüberliegende Winkel.  $f_{b\theta}^0$  und  $f_{b\gamma}^0$  sind Kraftkonstanten für die Wechselwirkung über den verbrückenden Sauerstoff.

Die nachstehende Zusammenstellung enthält die zu den angegebenen inneren Koordinaten korrespondierenden Kraftkonstanten. Ihre Summen bilden unter Berücksichtigung der Faktoren der inneren Koordinaten in den beteiligten Symmetriekoordinaten die gesuchten F-Matrixglieder.

a) F-Matrixelemente in der Symmetrieklasse  $F_{lu}$

Hauptdiagonalelemente:

$$F_{11}(S_{12}/S_{12})$$

$$F_{11} = f_t$$

$$F_{22}(S_{13}/S_{13})$$

|          |          |          |           |            |
|----------|----------|----------|-----------|------------|
|          | $b_{11}$ | $b_{12}$ | $b_{13}$  | $b_{14}$   |
| $b_{11}$ | $f_b$    | $f_{bb}$ | $f_{bb'}$ | $f_{bb''}$ |

$$F_{22} = f_b + 2f_{bb} + f_{bb'}$$

$$F_{33}(S_{14}/S_{14})$$

|          |          |           |
|----------|----------|-----------|
|          | $b_{21}$ | $b_{23}$  |
| $b_{21}$ | $f_b$    | $f_{bb'}$ |

$$F_{33} = f_b - f_{bb'}$$

$$F_{44}(S_{15}/S_{15})$$

|       |       |          |
|-------|-------|----------|
|       | $c_1$ | $c_6$    |
| $c_1$ | $f_c$ | $f_{cc}$ |

$$F_{44} = f_c - f_{cc}$$

$$F_{55}(S_{17}/S_{17})$$

$$F_{55} = f_\beta$$

$$F_{66}(S_{16}/S_{16})$$

$$F_{66} = f_\theta$$

$$F_{77}(S_{18}/S_{18})$$

Da  $S_{18}$  zwei Sorten von inneren Koordinaten enthält, wurde das ausführliche Wilsonsche Verfahren angewandt (Tab. 14)

$$F_{77} = \frac{1}{3} (2f_\gamma + f_\theta)$$

Nebendiagonalelemente:

$$F_{12}(S_{12}/S_{13})$$

|       |          |          |          |          |
|-------|----------|----------|----------|----------|
|       | $b_{11}$ | $b_{12}$ | $b_{13}$ | $b_{14}$ |
| $t_1$ | $f_{tb}$ | $f_{tb}$ | $f_{tb}$ | $f_{tb}$ |

$$F_{12} = 2f_{tb}$$

$$F_{13}(S_{12}/S_{14})$$

Keine gemeinsamen Atome

$$F_{13} = 0$$

TABELLE 14 Berechnung von  $F_{77}$  in  $F_{lu}$

$$F_{77} \text{ in } F_{lu} = U \cdot M_f \cdot \tilde{U} \quad (\text{aus } S_{18}):$$

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{-1}{2\sqrt{6}} & \frac{-1}{2\sqrt{6}} & \frac{-1}{2\sqrt{6}} & \frac{-1}{2\sqrt{6}} \end{pmatrix} \begin{matrix} \gamma_{11} & \gamma_{12} & \vartheta_{11} & \vartheta_{12} & \vartheta_{13} & \vartheta_{14} \\ \gamma_{11} & \gamma_{12} & \vartheta_{11} & \vartheta_{12} & \vartheta_{13} & \vartheta_{14} \\ \gamma_{11} & \gamma_{12} & \vartheta_{11} & \vartheta_{12} & \vartheta_{13} & \vartheta_{14} \\ \gamma_{11} & \gamma_{12} & \vartheta_{11} & \vartheta_{12} & \vartheta_{13} & \vartheta_{14} \\ \gamma_{11} & \gamma_{12} & \vartheta_{11} & \vartheta_{12} & \vartheta_{13} & \vartheta_{14} \\ \gamma_{11} & \gamma_{12} & \vartheta_{11} & \vartheta_{12} & \vartheta_{13} & \vartheta_{14} \end{matrix} \begin{pmatrix} f_\gamma & - & - & - & - & - \\ - & f_\gamma & - & - & - & - \\ - & - & f_\vartheta & - & - & - \\ - & - & - & f_\vartheta & - & - \\ - & - & - & - & f_\vartheta & - \\ - & - & - & - & - & f_\vartheta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{6}} \\ \frac{1}{\sqrt{6}} \\ \frac{-1}{2\sqrt{6}} \\ \frac{-1}{2\sqrt{6}} \\ \frac{-1}{2\sqrt{6}} \\ \frac{-1}{2\sqrt{6}} \end{pmatrix}$$

$$\left( \frac{1}{2}U \right) \qquad \qquad \qquad \left( \frac{1}{2}M_f \right) \qquad \qquad \qquad \left( \frac{1}{2}\tilde{U} \right)$$

Kombiniert man zur Ermittlung der Kraftkonstantenmatrix  $M_f$  sämtliche inneren Koordinaten der Symmetriekoordinate  $S_{18}$  miteinander, so erhält man eine quadratische und symmetrische Matrix 12-ter Ordnung, die aus zwei gleichen Diagonalblöcken besteht. Es genügt, mit dem ersten Block  $\left(\frac{1}{2}M_f\right)$  zu rechnen und das erhaltene Ergebnis zu verdoppeln.

Die Ausführung obiger Matrizenmultiplikation ergibt:

$$\frac{1}{24}(8f_\gamma + 4f_\vartheta) = \frac{1}{6}(2f_\gamma + f_\vartheta)$$

$$\text{und daraus folgt:} \quad F_{77}(F_{lu}) = \frac{1}{3}(2f_\gamma + f_\vartheta)$$

$$F_{14}(S_{12}/S_{15}) \qquad F_{14} = f_{tc}$$

$$F_{15}(S_{12}/S_{17}) \quad \text{Keine gemeinsamen Atome} \quad F_{15} = 0$$

$$F_{16}(S_{12}/S_{16}) \quad \text{Keine gemeinsamen Atome} \quad F_{16} = 0$$

$$F_{17}(S_{12}/S_{18}) \quad \begin{array}{c|cccccc} & \gamma_{11} & \gamma_{12} & \vartheta_{11} & \vartheta_{12} & \vartheta_{13} & \vartheta_{14} \\ t_1 & f_{t\gamma} & f_{t\gamma} & f_{t\vartheta} & f_{t\vartheta} & f_{t\vartheta} & f_{t\vartheta} \end{array}$$

$$F_{17} = \frac{2}{\sqrt{3}}(f_{t\gamma} - f_{t\vartheta})$$

$$F_{23}(S_{13}/S_{14}) \quad \begin{array}{l} \text{Zu jeder inneren Koordi-} \\ \text{nate } b \text{ in } S_{13} \text{ gehört eine} \\ \text{innere Koordinate } b \text{ in } S_{14}, \\ \text{mit der sie den Brücken-} \\ \text{sauerstoff gemeinsam hat.} \\ \text{Es treten also nur Kraft-} \\ \text{konstanten } f_{bb}^o \text{ auf.} \end{array} \quad F_{23} = f_{bb}^o$$

$$F_{24}(S_{13}/S_{15}) \quad \begin{array}{c|c} c_1 \\ b_{11} & f_{bc} \end{array} \quad F_{24} = 2f_{bc}$$

$$F_{25}(S_{13}/S_{17}) \quad \begin{array}{l} \text{Es tritt kein Koordi-} \\ \text{natenpaar } b \text{ und } \beta \text{ auf,} \\ \text{das eine gemeinsame} \\ \text{Ebene hat.} \end{array} \quad F_{25} = 0$$

$$F_{26}(S_{13}/S_{16}) \quad \text{Analog } F_{23} \quad F_{26} = f_{b\vartheta}^o$$

$$F_{27}(S_{13}/S_{18}) \quad \begin{array}{c|cccccc} & \gamma_{11} & \gamma_{12} & \vartheta_{11} & \vartheta_{12} & \vartheta_{13} & \vartheta_{14} \\ b_{11} & f_{b\gamma} & f_{b\gamma'} & f_{b\vartheta} & f_{b\vartheta'} & f_{b\vartheta'} & f_{b\vartheta''} \end{array}$$

$f_{b\vartheta''}$  ist zu vernachlässigen, da Bindung und Winkel nicht in einer Ebene liegen.

$$F_{27} = \frac{\sqrt{3}}{3}(2f_{b\gamma} + 2f_{b\gamma'} - f_{b\vartheta} - f_{b\vartheta'})$$

$$F_{34}(S_{14}/S_{15}) \quad \text{Keine gemeinsamen Atome} \quad F_{34} = 0$$

$$F_{35}(S_{14}/S_{17}) \quad \begin{array}{c|cccc} & \beta_{21} & \beta_{22} & \beta_{23} & \beta_{24} \\ \hline b_{21} & f_{b\beta} & f_{b\beta} & f_{b\beta} & f_{b\beta} \end{array} \quad F_{35} = \sqrt{2}(f_{b\beta} - f_{b\beta},)$$

$$F_{36}(S_{14}/S_{16}) \quad \begin{array}{c|cc} & \vartheta_{21} & \vartheta_{23} \\ \hline b_{21} & f_{b\vartheta} & f_{b\vartheta} \end{array} \quad F_{36} = f_{b\vartheta} - f_{b\vartheta},$$

$$F_{37}(S_{14}/S_{18}) \quad \begin{array}{c|cc} & \gamma_{11} & \vartheta_{11} \\ \hline b_{21} & f_{b\gamma}^o & f_{b\vartheta}^o \end{array} \quad F_{37} = \frac{\sqrt{3}}{3}(2f_{b\gamma}^o - f_{b\vartheta}^o)$$

$$F_{45}(S_{15}/S_{17}) \quad \text{Keine gemeinsamen Atome} \quad F_{45} = 0$$

$$F_{46}(S_{15}/S_{16}) \quad \text{Keine gemeinsamen Atome} \quad F_{46} = 0$$

$$F_{47}(S_{15}/S_{18}) \quad \begin{array}{c|cccccc} & \gamma_{11} & \gamma_{12} & \vartheta_{11} & \vartheta_{12} & \vartheta_{13} & \vartheta_{14} \\ \hline c_1 & f_{c\gamma} & f_{c\gamma} & f_{c\vartheta} & f_{c\vartheta} & f_{c\vartheta} & f_{c\vartheta} \end{array} \quad F_{47} = \frac{2\sqrt{3}}{3}(f_{c\gamma} - f_{c\vartheta})$$

$$F_{56}(S_{17}/S_{16}) \quad \text{Wechselwirkung zwischen Winkelkoordinaten} \quad F_{56} = 0$$

$$F_{67}(S_{17}/S_{18}) \quad \text{Wechselwirkung zwischen Winkelkoordinaten} \quad F_{67} = 0$$

$$F_{67}(S_{16}/S_{18}) \quad \text{Wechselwirkung zwischen Winkelkoordinaten} \quad F_{67} = 0$$

b) F-Matrixelemente in der Symmetrieklasse  $A_{1g}$

Bezieht man die Symmetriekoordinate  $S_{R_1}$  mit ein, so ergibt sich in der Klasse  $A_{1g}$  eine F-Matrix vierter Ordnung:

$$F_{11}(S_1/S_1)$$

$$F_{11} = f_t$$

$$F_{22}(S_2/S_2)$$

|          | $b_{11}$ | $b_{12}$ | $b_{13}$  | $b_{14}$ | $b_{21}$   |
|----------|----------|----------|-----------|----------|------------|
| $b_{11}$ | $f_b$    | $f_{bb}$ | $f_{bb'}$ | $f_{bb}$ | $f_{bb}^0$ |

$$F_{22} = f_b + 2f_{bb} + f_{bb'} + f_{bb}^0$$

$$F_{33}(S_3/S_3)$$

|       | $c_1$ | $c_2$    | $c_3$    | $c_4$    | $c_5$    | $c_6$     |
|-------|-------|----------|----------|----------|----------|-----------|
| $c_1$ | $f_c$ | $f_{cc}$ | $f_{cc}$ | $f_{cc}$ | $f_{cc}$ | $f_{cc'}$ |

$$F_{33} = f_c + 4f_{cc} + f_{cc'}$$

$$F_{44}(S_{R_1}/S_{R_1})$$

Ergibt sich analog  $F_{77}$  in  $F_{1u}$  (Tabelle 14)

$$F_{44} = \frac{1}{2}(2f_\gamma + f_\theta)$$

$$F_{12}(S_1/S_2)$$

|       | $b_{11}$ | $b_{12}$ | $b_{13}$ | $b_{14}$ |
|-------|----------|----------|----------|----------|
| $t_1$ | $f_{tb}$ | $f_{tb}$ | $f_{tb}$ | $f_{tb}$ |

$$F_{12} = 2f_{tb}$$

$$F_{13}(S_1/S_3)$$

$$F_{13} = f_{tc}$$

$$F_{14}(S_1/S_{R_1})$$

|       | $\gamma_{11}$ | $\gamma_{12}$ | $\theta_{11}$ | $\theta_{12}$ | $\theta_{13}$ | $\theta_{14}$ |
|-------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| $t_1$ | $f_{t\gamma}$ | $f_{t\gamma}$ | $f_{t\theta}$ | $f_{t\theta}$ | $f_{t\theta}$ | $f_{t\theta}$ |

$$F_{14} = \frac{2}{3}\sqrt{3}(f_{t\gamma} - f_{t\theta})$$

$$F_{23}(S_2/S_3)$$

|       | $b_{11}$ | $b_{12}$ | $b_{13}$ | $b_{14}$ |
|-------|----------|----------|----------|----------|
| $c_1$ | $f_{bc}$ | $f_{bc}$ | $f_{bc}$ | $f_{bc}$ |

$$F_{23} = 2f_{bc}$$

$$F_{24}(S_2/S_{R1}) \quad \begin{array}{c|cccccc} & \gamma_{11} & \gamma_{12} & \theta_{11} & \theta_{13} & \gamma_{21} & \theta_{21} \\ b_{11} & f_{b\gamma} & f_{b\gamma'} & f_{b\theta} & f_{b\theta'} & f_{b\gamma}^0 & f_{b\theta}^0 \end{array}$$

$$F_{24} = \frac{\sqrt{3}}{3}(2f_{b\gamma} + 2f_{b\gamma'}, -f_{b\theta} - f_{b\theta'}, \\ + 2f_{b\gamma}^0 - f_{b\theta}^0)$$

$$F_{34}(S_3/S_{R1}) \quad \begin{array}{c|cccccc} & \gamma_{11} & \gamma_{12} & \theta_{11} & \theta_{12} & \theta_{13} & \theta_{14} \\ c_1 & f_{c\gamma} & f_{c\gamma} & f_{c\theta} & f_{c\theta} & f_{c\theta} & f_{c\theta} \end{array}$$

$$F_{34} = \frac{2}{3}\sqrt{3}(f_{c\gamma} - f_{c\theta})$$

Da in der Klasse  $A_{1g}$  aber nur drei Schwingungen erlaubt sind, muß die F-Matrix vierter Ordnung auf eine F'-Matrix dritter Ordnung unter Berücksichtigung des Potentialenergieanteils der vierten Symmetriekoordinate reduziert werden. Man erreicht dies durch eine Betrachtung der potentiellen Energie V des Systems für die Klasse  $A_{1g}$  und Elimination von  $S_{R1}$  mit Hilfe der aus der G-Matrix abgeleiteten Redundanzbeziehung:

$$2V = F_{11}S_1^2 + F_{22}S_2^2 + F_{33}S_3^2 + F_{44}S_{R1}^2 \\ + 2F_{12}S_1S_2 + 2F_{13}S_1S_3 + 2F_{14}S_1S_{R1} \\ + 2F_{23}S_2S_3 + 2F_{24}S_2S_{R1} \\ + 2F_{34}S_3S_{R1}$$

$$S_{R1} = aS_2 - bS_3 \quad (a = 2,72; \quad b = 4,56)$$

$$2V = F_{11}S_1^2 + F_{22}S_2^2 + a^2F_{44}S_2^2 + 2aF_{24}S_2^2 + F_{33}S_3^2 \\ + b^2F_{44}S_3^2 - 2bF_{34}S_3^2 + 2F_{12}S_1S_2 + 2aF_{14}S_1S_2 \\ + 2F_{13}S_1S_3 + 2bF_{14}S_1S_3 + 2F_{23}S_2S_3 - 2abF_{44}S_2S_3 \\ - 2bF_{24}S_2S_3 + 2aF_{34}S_2S_3$$

Durch Koeffizientenvergleich erhält man die gesuchte F'-Matrix in  $A_{lg}$  mit  $S_1$ ,  $S_2$  und  $S_3$ :

$$\begin{aligned}
 F'_{11} &= F_{11} &= f_t \\
 F'_{22} &= F_{22} + a^2 F_{44} + 2a F_{24} &= f_b + 2f_{bb} + f_{bb} + f_{bb}^0 + 7,4 \left( \frac{2}{3} f_\gamma + \frac{1}{3} f_\theta \right) + 5,4 F_{24} \\
 F'_{33} &= F_{33} + b^2 F_{44} - 2b F_{34} &= f_c + 4f_{cc} + f_{cc} + 20,8 \left( \frac{2}{3} f_\gamma + \frac{1}{3} f_\theta \right) - 10,6 (f_{c\gamma} - f_{c\theta}) \\
 F'_{12} &= F_{12} + a F_{14} &= 2f_{tb} + 3,14 (f_{t\gamma} - f_{t\theta}) \\
 F'_{13} &= F_{13} + b F_{14} &= f_{tc} + 5,26 (f_{t\gamma} - f_{t\theta}) \\
 F'_{23} &= F_{23} - a b F_{44} - b F_{24} + a F_{34} &= 2f_{bc} - 12,4 \left( \frac{2}{3} f_\gamma + \frac{1}{3} f_\theta \right) - 4,56 F_{24} + 3,14 (f_{c\gamma} - f_{c\theta})
 \end{aligned}$$

### c) F-Matrixelemente in der Symmetrieklasse $E_g$

Mit den Symmetriekoordinaten  $S_4$ ,  $S_5$ ,  $S_6$ ,  $S_7$ ,  $S_{R2}$  und  $S_{R3}$  ergibt sich eine F-Matrix siebenter Ordnung. Die Redundanzbeziehungen  $S_{R2} = 2,71S_5 - 2,28S_7$  und  $S_{R3} = 2,51S_7 - 1,10S_6$  ermöglichen die Elimination von  $S_{R2}$  und  $S_{R3}$ , jedoch genügt es, den Energieanteil von  $\Delta^\theta$  und  $\Delta\gamma$  nur bei  $F_{44}$  zu berücksichtigen, d.h. bei den anderen F-Matrixgliedern werden die Beiträge von  $f_\theta$ ,  $f_\gamma$ ,  $f_{b\theta}$ ,  $f_{b\gamma}$ ,  $f_{t\gamma}$ ,  $f_{c\gamma}$  und  $f_{c\theta}$  vernachlässigt.

Für die F-Matrixelemente in  $E_g$  gilt dann:

$$\begin{aligned}
 F'_{11} &= F_{11} (S_4/S_4) & F'_{11} &= f_t \\
 F'_{22} &= F_{22} (S_5/S_5) & \text{Ausführliches Verfahren} & F'_{22} = f_b - f_{bb} + f_{bb} + f_{bb}^0 \\
 & & \text{(Tabelle 15)} & + f_{bb}
 \end{aligned}$$



$f_{bb}^0$

$b_{31}$   $b_{32}$   $b_{33}$   $b_{34}$   $b_{41}$   $b_{42}$   $b_{43}$   $b_{44}$   $b_{51}$   $b_{52}$   $b_{53}$   $b_{54}$   $b_{61}$   $b_{62}$   $b_{63}$   $b_{64}$

$f_b f_{bb} f_{bb}, f_{bb}$

$f_{bb} f_b f_{bb} f_{bb}, f_{bb}^0$

$f_{bb}, f_{bb} f_b f_{bb}$

$f_{bb}^0$

$f_{bb} f_{bb}, f_{bb} f_b$

$f_{bb}^0$

$f_{bb}^0$

$f_b f_{bb} f_{bb}, f_{bb}$

$f_{bb} f_b f_{bb} f_{bb}, f_{bb}^0$

$f_{bb}, f_{bb} f_b f_{bb}$

$f_{bb}^0$

$f_{bb} f_{bb}, f_{bb} f_b$

$f_{bb}^0$

$f_{bb}^0$

$f_b f_{bb} f_{bb}, f_{bb}$

$f_{bb}^0$

$f_{bb} f_b f_{bb} f_{bb},$

$f_{bb}^0$

$f_{bb}, f_{bb} f_b f_{bb}$

$f_{bb} f_{bb}, f_{bb} f_b$

$f_{bb}^0$

$f_{bb}^0$

$f_b f_{bb} f_{bb}, f_{bb}$

$f_{bb}^0$

$f_{bb} f_b f_{bb} f_{bb},$

$f_{bb}, f_{bb} f_b f_{bb}$

$f_{bb}^0$

$f_{bb} f_{bb}, f_{bb} f_b$

$$F'_{33} = F_{33}(S_6/S_6) \quad \text{Ausführliches Verfahren} \\ \text{(Tabelle 16)}$$

$$F'_{33} = f'_b + f_{bb} + f'_{bb}, -f_{bb}^0$$

$$F_{44}(S_7/S_7) \quad \begin{array}{c|cccccc} & c_1 & c_2 & c_3 & c_4 & c_5 & c_6 \\ \hline c_1 & f_c & f_{cc} & f_{cc} & f_{cc} & f_{cc} & f_{cc} \end{array} \quad F_{44} = f_c - 2f_{cc} + f_c$$

Aus der Gleichung für die potentielle Energie in  $E_g$  und Koeffizientenvergleich erhält man für  $F'_{44}$

$$F'_{44} = F_{44} + 5,2F_{55} + 6,3F_{66} + 4,6F_{45} + 5,0F_{46} + 11,5F_{56}$$

$F_{56}$  charakterisiert die Wechselwirkung zwischen zwei Winkeln und wird durch die gewählte Potentialfunktion nicht erfaßt. Auch die Elemente  $F_{45}$  und  $F_{46}$  (Wechselwirkung zwischen  $c$  und  $\theta, \gamma$ ) können vernachlässigt werden. Die Berechnung von  $F_{55}$  und  $F_{66}$  zeigen die Tabellen 17 und 18. Für  $F'_{44}$  gilt dann

$$F'_{44} = f_c - 2f_{cc} + f_{cc} + \frac{5,2}{3}(2f_\gamma + f_\theta) + \frac{6,3}{3}(2f_\gamma + f_\theta)$$

$$F'_{44} = f_c - 2f_{cc} + f_{cc} + \frac{11,5}{3}(2f_\gamma + f_\theta)$$

$$F'_{12} = F_{12}(S_4/S_5) \quad \begin{array}{c|cccc} & b_{11} & b_{12} & b_{13} & b_{14} \\ \hline t_1 & f_{tb} & f_{tb} & f_{tb} & f_{tb} \end{array} \quad F'_{12} = -f_{tb}$$

$$F'_{13} = F_{13}(S_4/S_6) \quad \begin{array}{c|cccc} & b_{11} & b_{12} & b_{13} & b_{14} \\ \hline t_1 & f_{tb} & f_{tb} & f_{tb} & f_{tb} \end{array} \quad F'_{13} = -\sqrt{3}f_{tb}$$

$$F'_{14} = F_{14}(S_4/S_7) \quad F'_{14} = f_{tc}$$

$$F'_{23} = F_{23}(S_6/S_6) \quad U \cdot M_f \cdot \tilde{U} \quad F'_{23} = \sqrt{3}f_{bb}$$

$U$  aus  $S_6$ ,  $\tilde{U}$  aus  $S_5$ ;  
 $M_f$  vgl. Tabelle 19

$$F_{24}' = F_{24}(S_5/S_7) \quad \begin{array}{c|cccc} & b_{11} & b_{12} & b_{13} & b_{14} \\ c_1 & f_{cb} & f_{cb} & f_{cb} & f_{cb} \end{array} \quad F_{24}' = f_{cb}$$

$$F_{34}' = F_{34}(S_6/S_7) \quad \begin{array}{c|cccc} & b_{11} & b_{12} & b_{13} & b_{14} \\ c_1 & f_{cb} & f_{cb} & f_{cb} & f_{cb} \end{array} \quad F_{34}' = \sqrt{3}f_{cb}$$

d) F-Matrixelemente in der Symmetrieklasse  $F_{2g}$

$$F_{11}(S_8/S_8) \quad \begin{array}{c|ccc} & b_{11} & b_{13} & b_{21} \\ b_{11} & f_b & f_{bb}, & f_{bb}^0 \end{array} \quad F_{11} = f_b - f_{bb}, + f_{bb}^0$$

$$F_{22}(S_9/S_9) \quad F_{22} = f_\theta$$

$$F_{33}(S_{10}/S_{10}) \quad F_{33} = f_\beta$$

$$F_{44}(S_{11}/S_{11}) \quad F_{44} = f_\beta$$

$$F_{12}(S_8/S_9) \quad \begin{array}{c|ccc} & \theta_{11} & \theta_{13} & \theta_{21} \\ b_{11} & f_{b\theta} & f_{b\theta} & f_{b\theta}^0 \end{array} \quad F_{12} = f_{b\theta} - f_{b\theta}, + f_{b\theta}^0$$

$$F_{13}(S_8/S_{10}) \quad \begin{array}{c|cccc} & \beta_{11} & \beta_{12} & \beta_{13} & \beta_{14} \\ b_{11} & f_{b\beta} & f_{b\beta}, & f_{b\beta}, & f_{b\beta} \end{array} \quad F_{13} = \sqrt{2}(f_{b\beta} - f_{b\beta},)$$

$$F_{14}(S_8/S_{11}) \quad \text{Keine gemeinsamen Atome} \quad F_{14} = 0$$

Die restlichen F-Matrixelemente, nämlich  $F_{23}(S_9/S_{10})$ ,  $F_{24}(S_9/S_{11})$  und  $F_{34}(S_{10}/S_{11})$ , werden gleich Null gesetzt, weil sie Wechselwirkungen zwischen Winkeln entsprechen.

TABELLE 16 Berechnung von  $F_{33} = F'_{33}$  in  $E_g$

$$F_{33} \text{ in } E_g = U \cdot M_f \cdot \tilde{U} \text{ (aus } S_6) = f_b + f_{bb} + f_{bb}, -f_{bb}^0$$

Matrix  $U$  (aus  $S_6$ ):

$$\frac{1}{4} \quad \frac{1}{4} \quad \frac{1}{4} \quad \frac{1}{4} \quad -\frac{1}{4} \quad -\frac{1}{4} \quad -\frac{1}{4} \quad -\frac{1}{4} \quad -\frac{1}{4} \quad -\frac{1}{4} \quad -\frac{1}{4} \quad -\frac{1}{4} \quad \frac{1}{4} \quad \frac{1}{4} \quad \frac{1}{4} \quad \frac{1}{4}$$

Matrix  $M_f$  (aus  $S_6$ ):

|          | $b_{11}$         | $b_{12}$         | $b_{13}$         | $b_{14}$   | $b_{21}$      | $b_{23}$  | $b_{31}$      | $b_{33}$      | $b_{41}$   | $b_{43}$   | $b_{51}$      | $b_{53}$  | $b_{61}$         | $b_{62}$ | $b_{63}$         | $b_{64}$   |
|----------|------------------|------------------|------------------|------------|---------------|-----------|---------------|---------------|------------|------------|---------------|-----------|------------------|----------|------------------|------------|
| $b_{11}$ | $f_b$            | $f_{bb}$         | $f_{bb}, f_{bb}$ | $f_{bb}^0$ |               |           |               |               |            |            |               |           |                  |          |                  |            |
| $b_{12}$ | $f_{bb}$         | $f_b$            | $f_{bb}$         | $f_{bb},$  |               |           |               |               |            |            | $f_{bb}^0$    |           |                  |          |                  |            |
| $b_{13}$ | $f_{bb}, f_{bb}$ | $f_b$            | $f_{bb}$         |            |               |           |               |               | $f_{bb}^0$ |            |               |           |                  |          |                  |            |
| $b_{14}$ | $f_{bb}$         | $f_{bb}, f_{bb}$ | $f_b$            |            |               |           | $f_{bb}^0$    |               |            |            |               |           |                  |          |                  |            |
| $b_{21}$ | $f_{bb}^0$       |                  |                  |            | $f_b$         | $f_{bb},$ |               |               |            |            |               |           |                  |          |                  |            |
| $b_{23}$ |                  |                  |                  |            | $f_{bb}, f_b$ |           |               |               |            |            |               |           | $f_{bb}^0$       |          |                  |            |
| $b_{31}$ |                  |                  | $f_{bb}^0$       |            |               |           | $f_b$         | $f_{bb},$     |            |            |               |           |                  |          |                  |            |
| $b_{33}$ |                  |                  |                  |            |               |           | $f_{bb}, f_b$ |               |            |            |               |           |                  |          | $f_{bb}^0$       |            |
| $b_{41}$ |                  | $f_{bb}^0$       |                  |            |               |           |               | $f_b$         | $f_{bb},$  |            |               |           |                  |          |                  |            |
| $b_{43}$ |                  |                  |                  |            |               |           |               | $f_{bb}, f_b$ |            |            |               |           |                  |          |                  | $f_{bb}^0$ |
| $b_{51}$ |                  | $f_{bb}^0$       |                  |            |               |           |               |               |            |            | $f_b$         | $f_{bb},$ |                  |          |                  |            |
| $b_{53}$ |                  |                  |                  |            |               |           |               |               |            |            | $f_{bb}, f_b$ |           |                  |          |                  |            |
| $b_{61}$ |                  |                  |                  |            | $f_{bb}^0$    |           |               |               |            |            |               |           | $f_b$            | $f_{bb}$ | $f_{bb}, f_{bb}$ | $f_{bb}^0$ |
| $b_{62}$ |                  |                  |                  |            |               |           |               | $f_{bb}^0$    |            |            |               |           | $f_{bb}$         | $f_b$    | $f_{bb}$         | $f_{bb}^0$ |
| $b_{63}$ |                  |                  |                  |            |               |           |               |               |            | $f_{bb}^0$ |               |           | $f_{bb}, f_{bb}$ | $f_b$    | $f_{bb}$         | $f_{bb}^0$ |
| $b_{64}$ |                  |                  |                  |            |               |           |               |               |            |            |               |           | $f_{bb}^0$       | $f_{bb}$ | $f_{bb}, f_{bb}$ | $f_{bb}^0$ |

TABELLE 17 Berechnung von  $F_{55}$  in  $E_g$

$$F_{55} \text{ in } E_g = U \cdot M_f \cdot \tilde{U} \text{ (aus } S_{R2}) = \frac{1}{3}(2f_\gamma + f_\theta)$$

$\frac{1}{2}$ Matrix  $U$  (aus  $S_{R2}$ ):

$$\begin{matrix} \frac{2}{12} & \frac{2}{12} & \frac{-1}{12} & \frac{-1}{12} & \frac{-1}{12} & \frac{-1}{12} & \frac{2}{12} & \frac{-1}{12} & \frac{-1}{12} & \frac{-4}{12} & \frac{2}{12} & \frac{2}{12} & \frac{2}{12} & \frac{-1}{12} & \frac{-1}{12} & \frac{-4}{12} & \frac{2}{12} & \frac{2}{12} \end{matrix}$$

$\frac{1}{2}$ Matrix  $M_f$  (aus  $S_{R2}$ ):

|               | $\gamma_{11}$ | $\gamma_{12}$ | $\theta_{11}$ | $\theta_{12}$ | $\theta_{13}$ | $\theta_{14}$ | $\gamma_{21}$ | $\theta_{21}$ | $\theta_{23}$ | $\gamma_{22}$ | $\theta_{22}$ | $\theta_{24}$ | $\gamma_{31}$ | $\theta_{31}$ | $\theta_{33}$ | $\gamma_{32}$ | $\theta_{32}$ | $\theta_{34}$ |
|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| $\gamma_{11}$ | $f_\gamma$    |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |
| $\gamma_{12}$ |               | $f_\gamma$    |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |
| $\theta_{11}$ |               |               | $f_\theta$    |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |
| $\theta_{12}$ |               |               |               | $f_\theta$    |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |
| $\theta_{13}$ |               |               |               |               | $f_\theta$    |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |
| $\theta_{14}$ |               |               |               |               |               | $f_\theta$    |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |
| $\gamma_{21}$ |               |               |               |               |               |               | $f_\gamma$    |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |
| $\theta_{21}$ |               |               |               |               |               |               |               | $f_\theta$    |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |
| $\theta_{23}$ |               |               |               |               |               |               |               |               | $f_\theta$    |               |               |               |               |               |               |               |               |               |
| $\gamma_{22}$ |               |               |               |               |               |               |               |               |               | $f_\gamma$    |               |               |               |               |               |               |               |               |
| $\theta_{22}$ |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               | $f_\theta$    |               |               |               |               |               |               |               |
| $\theta_{24}$ |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               | $f_\theta$    |               |               |               |               |               |               |
| $\gamma_{31}$ |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               | $f_\gamma$    |               |               |               |               |               |
| $\theta_{31}$ |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               | $f_\theta$    |               |               |               |               |
| $\theta_{33}$ |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               | $f_\theta$    |               |               |               |
| $\gamma_{32}$ |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               | $f_\gamma$    |               |               |
| $\theta_{32}$ |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               | $f_\theta$    |               |
| $\theta_{34}$ |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               | $f_\theta$    |

Da die Symmetriekoordinate  $S_{R3}$  eine Linearkombination aus 36 inneren Koordinaten darstellt, sind die daraus abgeleiteten Matrizen 36-ter Ordnung. Die Multiplikation der angegebenen Matrizen  $\frac{1}{2}U \cdot \frac{1}{2}M_f \cdot \frac{1}{2}\tilde{U}$  ergibt daher  $\frac{1}{2}F_{55} = \frac{1}{6}(2f_\gamma + f_\theta)$

TABELLE 18 Berechnung von  $F_{\epsilon\epsilon}$  in  $E_g$

$$F_{\epsilon\epsilon} \text{ in } E_g = U \cdot M_f \cdot \tilde{U} \text{ (aus } S_{R3}) = \frac{1}{3}(2f_\gamma + f_\theta)$$

$\frac{1}{2}$  Matrix  $U$  (aus  $S_{R3}$ ):

$$\begin{array}{cccccccccccccc} \frac{2}{4\sqrt{3}} & \frac{2}{4\sqrt{3}} & \frac{-1}{4\sqrt{3}} & \frac{-1}{4\sqrt{3}} & \frac{-1}{4\sqrt{3}} & \frac{-1}{4\sqrt{3}} & \frac{-2}{4\sqrt{3}} & \frac{1}{4\sqrt{3}} & \frac{1}{4\sqrt{3}} & \frac{-2}{4\sqrt{3}} & \frac{1}{4\sqrt{3}} & \frac{1}{4\sqrt{3}} \end{array}$$

$\frac{1}{2}$  Matrix  $M_f$  (aus  $S_{R3}$ ):

|               | $\gamma_{11}$ | $\gamma_{12}$ | $\theta_{11}$ | $\theta_{12}$ | $\theta_{13}$ | $\theta_{14}$ | $\gamma_{21}$ | $\theta_{21}$ | $\theta_{23}$ | $\gamma_{31}$ | $\theta_{31}$ | $\theta_{33}$ |
|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| $\gamma_{11}$ | $f_\gamma$    |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |
| $\gamma_{12}$ |               | $f_\gamma$    |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |
| $\theta_{11}$ |               |               | $f_\theta$    |               |               |               |               |               |               |               |               |               |
| $\theta_{12}$ |               |               |               | $f_\theta$    |               |               |               |               |               |               |               |               |
| $\theta_{13}$ |               |               |               |               | $f_\theta$    |               |               |               |               |               |               |               |
| $\theta_{14}$ |               |               |               |               |               | $f_\theta$    |               |               |               |               |               |               |
| $\gamma_{21}$ |               |               |               |               |               |               | $f_\gamma$    |               |               |               |               |               |
| $\theta_{21}$ |               |               |               |               |               |               |               | $f_\theta$    |               |               |               |               |
| $\theta_{23}$ |               |               |               |               |               |               |               |               | $f_\theta$    |               |               |               |
| $\gamma_{31}$ |               |               |               |               |               |               |               |               |               | $f_\gamma$    |               |               |
| $\theta_{31}$ |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               | $f_\theta$    |               |
| $\theta_{33}$ |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               |               | $f_\theta$    |

$$\frac{1}{2}U \cdot \frac{1}{2}M_f \cdot \frac{1}{2}\tilde{U} = \frac{1}{2}F_{\epsilon\epsilon} = \frac{1}{3}(f_\gamma + \frac{1}{2}f_\theta)$$

TABELLE 19 Matrix  $M_f$  aus  $S_6$  und  $S_6$  zur Berechnung von  $P'_{23}$  in  $E_g$

|          | $b_{11}$         | $b_{12}$         | $b_{13}$ | $b_{14}$         | $b_{21}$         | $b_{22}$ | $b_{23}$         | $b_{24}$ | $b_{31}$ | $b_{32}$ | $b_{33}$ | $b_{34}$ | $b_{41}$ | $b_{42}$ | $b_{43}$ | $b_{44}$ | $b_{51}$ | $b_{52}$ | $b_{53}$ | $b_{54}$ | $b_{61}$ | $b_{62}$ | $b_{63}$ | $b_{64}$ |
|----------|------------------|------------------|----------|------------------|------------------|----------|------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| $b_{11}$ | $f_b$            | $f_{bb}$         | $f_{bb}$ | $f_{bb}, f_{bb}$ | $f_{bb}^0$       |          |                  |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |
| $b_{12}$ | $f_{bb}$         | $f_b$            | $f_{bb}$ | $f_{bb}, f_{bb}$ |                  |          |                  |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |
| $b_{13}$ | $f_{bb}, f_{bb}$ | $f_b$            | $f_{bb}$ | $f_{bb}$         |                  |          |                  |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |
| $b_{14}$ | $f_{bb}$         | $f_{bb}, f_{bb}$ | $f_b$    | $f_{bb}$         |                  |          |                  |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |
| $b_{21}$ | $f_{bb}^0$       |                  |          |                  | $f_b$            | $f_{bb}$ | $f_{bb}, f_{bb}$ |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |
| $b_{23}$ |                  |                  |          |                  | $f_{bb}, f_{bb}$ | $f_b$    | $f_{bb}$         |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |
| $b_{31}$ |                  |                  |          |                  |                  |          |                  |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |
| $b_{33}$ |                  |                  |          |                  |                  |          |                  |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |
| $b_{41}$ |                  |                  |          |                  |                  |          |                  |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |
| $b_{43}$ |                  |                  |          |                  |                  |          |                  |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |
| $b_{51}$ |                  |                  |          |                  |                  |          |                  |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |
| $b_{53}$ |                  |                  |          |                  |                  |          |                  |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |
| $b_{61}$ |                  |                  |          |                  |                  |          |                  |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |
| $b_{62}$ |                  |                  |          |                  |                  |          |                  |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |
| $b_{63}$ |                  |                  |          |                  |                  |          |                  |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |
| $b_{64}$ |                  |                  |          |                  |                  |          |                  |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |

#### 4.3.6. Rechenverfahren zur Lösung der Säkulargleichung

Bei der Berechnung der F-Matrix für jede Symmetrieklasse nach

$$|G \cdot F - E \lambda| = 0$$

$$\text{mit} \quad \lambda = 0,5891 \left( \frac{\tilde{\nu}}{1000} \right)^2$$

treten stets mehr Elemente in der F-Matrix auf, als Eigenwerte  $\lambda$  durch die beobachteten Wellenzahlen gegeben sind, obwohl die Lösungsmannigfaltigkeit der Säkulargleichung schon durch die Wahl der Potentialfunktion (Abschnitt 4.3.5) eingeschränkt wurde.

Um das Gleichungssystem trotzdem lösen zu können, setzt man zunächst plausible Zahlen für die Kraftkonstanten ein und erhält eine Matrix  $F_0$ , mit der man die  $\lambda$ -Werte berechnet. Diese stimmen mit den gemessenen Werten zunächst nicht überein. Die Matrix  $F_0$  wird dann in einem mehrstufigen Iterationsprozess so lange verfeinert, bis eine gute Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Wellenzahlen erreicht ist. Zur praktischen Durchführung einer solchen Iteration wurde von Becher, Mattes und Höfler (6) ein Rechenverfahren programmiert, bei dem verschiedene Elemente  $F_{ij}$  von F konstant gehalten werden. Die einzelnen Iterationsschritte laufen dann wie folgt ab:

Mit der Matrix  $F_0$  wird zuerst die zugehörige Eigenvektormatrix  $L_0$  nach der von Wilson (20) angegebenen Formel berechnet:

$$G \cdot F_0 \cdot L_0 = L_0 \cdot \Lambda$$

$\Lambda$  ist die Diagonalmatrix der beobachteten Eigenwerte  $\lambda_k$ . Anschließend wird aus

$$\tilde{L}_0^{-1} \cdot \Lambda \cdot L_0^{-1} = F_1^0$$

die Matrix  $F_1^0$  berechnet, die die beobachteten Frequenzen

exakt wiedergibt. Die Elemente  $F_{ij}$  von  $F_1^0$ , die man konstant halten will, setzt man nun auf ihren Ausgangswert zurück, wodurch man die Matrix  $F_1$  erhält. Mit  $F_1$  wird dann nach  $G \cdot F_1 \cdot L_1 = L_1 \cdot \Lambda$  die neue Eigenvektormatrix  $L_1$  berechnet. Nach vier- bis sechsmaligem Durchlaufen dieses Zyklus ergibt sich eine  $F_n$ -Matrix, die die beobachteten Frequenzen sehr gut wiedergibt. Die Potentialenergieverteilung  $V_{ij}(\lambda_k)$ , die auf den Charakter der Schwingung hinweist (35), wird durch das Programm mit der Formel

$$V_{ij}(\lambda_k) = \frac{F_{ij} l_{ik} l_{jk}}{\sum F_{ij} l_{ik} l_{jk}}$$

für jeden Eigenwert  $\lambda_k$  ebenfalls berechnet.  $l_{ik}$  und  $l_{jk}$  sind die entsprechenden Elemente der Eigenvektormatrix  $L_n$ , die gemäß  $G \cdot F_n \cdot L_n = L_n \cdot \Lambda$  aus der  $F_n$ -Matrix der Abschlußrechnung und der Diagonalmatrix der Eigenwerte ( $\Lambda$ ) erhalten wird.

Führt man probeweise Rechnungen mit plausiblen Hauptdiagonalgliedern, die man konstant hält, und verschieden variierten Nebendiagonalgliedern durch, so zeigt sich, daß der Einfluß der Nebendiagonalelemente auf die berechneten Schwingungen in allen vorliegenden Symmetrieklassen nur gering ist. Selbst Unterschiede von  $\pm 20\%$  bei Nebendiagonalgliedern bewirken nur geringfügige Änderungen der berechneten Frequenzen. Es ist daher sinnvoll, für die Wechselwirkungskraftkonstanten Erfahrungswerte aus anderen Metall-Sauerstoffverbindungen einzusetzen und im Verlauf des Iterationsverfahrens möglichst viele von ihnen konstant zu halten. Die vorgegebene Matrix  $F_0$  wird dann fast ausschließlich durch Verfeinerung der Hauptdiagonalelemente an die betreffenden Wellenzahlen angeglichen.

#### 4.3.7. Ergebnisse der Rechnungen. Numerische Werte der Kraftkonstanten

Mit Hilfe des im vorigen Abschnitt beschriebenen Iterationsverfahrens soll versucht werden, in jeder Symmetrieklasse F-Matrizen für die Anionen  $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ ,  $\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{8-}$ ,  $\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}$  und  $\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$  zu erhalten, so daß eine möglichst gute Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Wellenzahlen resultiert.

Zunächst wird eine Anpassungsrechnung in der Symmetrieklasse  $F_{1u}$  vorgenommen, da in dieser Klasse die Redundanzbeziehungen und die Zuordnung eindeutig sind. Alle Kraftkonstanten haben die Dimension  $[\text{mdyn}/\text{\AA}]$ . Kraftkonstanten, an denen Winkelkoordinaten beteiligt sind, wurden auf den Abstand  $\text{M}-\text{O}_b$  normiert (Abschnitt 4.3.4).

Anpassungsrechnung in der Symmetrieklasse  $F_{1u}$ :

a) Vorgegebene Größen und Konstanten für die Nebendiagonalelemente (vgl. Abschnitt 4.3.5)

Alle Nebendiagonalelemente, die in der gegebenen Potentialfunktion keinen Beitrag zur Potentialenergie leisten, haben in den F-Matrizen den Wert Null ( $F_{13}$ ,  $F_{15}$ ,  $F_{16}$ ,  $F_{25}$ ,  $F_{34}$ ,  $F_{45}$ ,  $F_{46}$ ,  $F_{56}$ ,  $F_{57}$ ,  $F_{67}$ ). Außerdem brauchen im Rahmen der verwendeten Näherung die Ausdrücke  $F_{14}=f_{tc}$ ,  $F_{24}=2f_{bc}$  und  $F_{47}=\frac{2}{3}\sqrt{3}(f_{c\gamma}-f_{c\theta})$  nicht berücksichtigt zu werden, da für  $f_c$  wegen des sechsfach koordinierten Sauerstoffs Zahlenwerte unter  $1 \text{ mdyn}/\text{\AA}$  zu erwarten sind, und Wechselwirkungen der Bindungen c mit anderen Koordinaten somit vernachlässigbar klein sind. In den F-Matrixelementen  $F_{27}=\frac{\sqrt{3}}{3}(2f_{b\gamma}+2f_{b\gamma'}-f_{b\theta}-f_{b\theta'})$ ,  $F_{35}=\sqrt{2}(f_{b\beta}-f_{b\beta'})$  und  $F_{36}=(f_{b\theta}-f_{b\theta'})$  treten Wechselwirkungen einer Bindung b mit anliegenden Winkeln ( $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\theta$ ) und gegenüberliegenden Winkeln ( $\beta'$ ,  $\gamma'$ ,  $\theta'$ ) auf. Wie den Arbeiten von Becher (37) und Klee (38) zu entnehmen ist, sind Wechselwirkungskraftkonstanten vom Typ  $f_{r\alpha}$  und  $f_{r\alpha'}$ , dem Betrag nach ungefähr gleich groß, unterscheiden

sich aber durch das Vorzeichen. Man kann daher davon ausgehen, daß sich die Wechselwirkungskraftkonstanten in  $F_{27}$  zum größten Teil kompensieren. Für  $F_{36}$  wird wie in anderen Übergangsmetall-Sauerstoffverbindungen der Wert  $0,1 \text{ mdyn/\AA}$  eingesetzt und da  $F_{35}$  mit Sicherheit noch kleiner ist, kann man für  $F_{35}$  näherungsweise Null einsetzen.

Zahlenwerte für  $F_{12}=2f_{tb}$  und  $F_{23}=f_{bb}^0$  kann man den Berechnungen von Mattes (6) für die Anionen  $\text{MoO}_4^{2-}$  und  $\text{WO}_4^{2-}$  sowie  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  entnehmen. Man gibt demgemäß  $F_{12}$  mit  $1,0$  und  $F_{23}$  mit  $0,2 \text{ mdyn/\AA}$  vor;  $f_{bb}^0$  ist dann im Vergleich mit  $F_{23}$  zu vernachlässigen. Für  $F_{17}=\frac{2}{\sqrt{3}}(f_{t\gamma}-f_{t\theta})$  und  $F_{37}=\frac{\sqrt{3}}{3}(2f_{b\gamma}^0-f_{b\theta}^0)$  zeigt eine Betrachtung des Strukturmodells (Abb.11), daß ein kleiner negativer Wert zwischen  $0$  und  $-0,1 \text{ mdyn/\AA}$  zu erwarten ist.

Im Verlauf der Rechnung werden diejenigen Nebendiagonalelemente, die im Rahmen der verwendeten Näherung den Wert Null haben, konstant gehalten. Die Elemente  $F_{12}$  (vorgegeben  $1 \text{ mdyn/\AA}$ ),  $F_{23}$  (vorgegeben  $0,2 \text{ mdyn/\AA}$ ),  $F_{36}$  (vorgegeben  $0,1 \text{ mdyn/\AA}$ ) sowie  $F_{17}$  und  $F_{37}$  (vorgegeben  $0,0$  bis  $-0,1 \text{ mdyn/\AA}$ ) werden gegebenenfalls variiert.

#### b) Vorgegebene Größen für die Hauptdiagonalelemente

Als Ausgangswerte für die Elemente  $F_{ii}$  der Hauptdiagonale genügen Abschätzungen nach dem „Zweimassemodell“:

$$F_{ii} = \frac{0,5891}{G_{ii}} \left( \frac{\tilde{\nu}}{1000} \right)^2$$

Unter Berücksichtigung von Kopplungen werden in die  $F_0$ -Matrix der Rasse  $F_{lu}$  folgende Zahlenwerte eingesetzt:

|          | $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ | $\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{8-}$ | $\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}$ | $\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$ |           |
|----------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|-----------|
| $F_{11}$ | 5,9                             | 6,2                             | 7,4                             | 8,2                            | [m dyn/Å] |
| $F_{22}$ | 4,2                             | 4,0                             | 5,3                             | 5,5                            |           |
| $F_{33}$ | 2,0                             | 2,4                             | 2,6                             | 2,8                            |           |
| $F_{44}$ | 0,74                            | 0,72                            | 0,84                            | 0,89                           |           |
| $F_{55}$ | 0,1                             | 0,1                             | 0,1                             | 0,1                            |           |
| $F_{66}$ | 0,25                            | 0,3                             | 0,3                             | 0,35                           |           |
| $F_{77}$ | 0,15                            | 0,17                            | 0,17                            | 0,17                           |           |

c) F-Matrizen der Abschlußrechnung und Potentialenergieverteilung für die Symmetrieklasse  $F_{1u}$

Nach Beendigung der Iteration in  $F_{1u}$  ergaben sich Wellenzahlen, die sehr gut mit den beobachteten Banden des IR-Spektrums übereinstimmen:

|            | $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ |                             | $\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{8-}$ |                             | $\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}$ |                             | $\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$ |                             |
|------------|---------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|-----------------------------|
|            | $\tilde{\nu}_{\text{ber}}$      | $\tilde{\nu}_{\text{beob}}$ | $\tilde{\nu}_{\text{ber}}$      | $\tilde{\nu}_{\text{beob}}$ | $\tilde{\nu}_{\text{ber}}$      | $\tilde{\nu}_{\text{beob}}$ | $\tilde{\nu}_{\text{ber}}$     | $\tilde{\nu}_{\text{beob}}$ |
| $\nu_{12}$ | 858,33                          | 858                         | 852,33                          | 844                         | 960,08                          | 957                         | 979,04                         | 977                         |
| $\nu_{13}$ | 715,44                          | 710                         | 696,48                          | 690                         | 796,38                          | 798                         | 811,03                         | 812                         |
| $\nu_{14}$ | 531,12                          | 530                         | 532,35                          | 540                         | 609,18                          | 602                         | 595,93                         | 586                         |
| $\nu_{15}$ | 410,21                          | 411                         | 399,53                          | 400                         | 436,74                          | 438                         | 444,02                         | 444                         |
| $\nu_{17}$ | 238,42                          | 234                         | 222,98                          | 222                         | 230,61                          | 220                         | 224,12                         | 226                         |
| $\nu_{16}$ | 309,64                          | 312                         | 332,75                          | 334                         | 349,31                          | 356                         | 362,47                         | 369                         |
| $\nu_{18}$ | 193,94                          | 195                         | 173,60                          | 174                         | 185,83                          | 192                         | 176,85                         | 174                         |

Die folgende Zusammenstellung enthält die numerischen F-Matrizen der Abschlußrechnung für alle vier Verbindungen in  $F_{1u}$ . Außerdem ist jeweils die Verteilung der potentiellen Energie einer Schwingung k auf sämtliche Symmetriekoordinaten angegeben. Aus dieser Potentialenergieverteilung kann man entnehmen, inwieweit eine Schwingungsfrequenz durch die ihr

zugeordnete Symmetriekoordinate charakterisiert wird.

1.  $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$

F-Matrix der Abschlußrechnung:

|     |     |      |      |     |      |      |
|-----|-----|------|------|-----|------|------|
| 5,7 | 1,0 | 0,0  | 0,0  | 0,0 | 0,0  | 0,0  |
|     | 4,1 | 0,2  | 0,0  | 0,0 | 0,0  | 0,0  |
|     |     | 2,35 | 0,0  | 0,0 | 0,15 | -0,1 |
|     |     |      | 0,73 | 0,0 | 0,0  | 0,0  |
|     |     |      |      | 0,1 | 0,0  | 0,0  |
|     |     |      |      |     | 0,36 | 0,0  |
|     |     |      |      |     |      | 0,21 |

Potentialenergieverteilung (nur Diagonalelemente; spaltenweise):

|                          | $\nu_{12}$ | $\nu_{13}$ | $\nu_{14}$ | $\nu_{15}$ | $\nu_{17}$ | $\nu_{16}$ | $\nu_{18}$ |
|--------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| $S_{12}(t)$              | 0,8126     | 0,1956     | 0,0150     | 0,0080     | 0,0026     | 0,0099     | 0,0013     |
| $S_{13}(b)$              | 0,0629     | 0,6946     | 0,1059     | 0,0003     | 0,0000     | 0,1578     | 0,0278     |
| $S_{14}(b)$              | 0,0139     | 0,2204     | 0,7052     | 0,0055     | 0,0500     | 0,0099     | 0,0491     |
| $S_{15}(c)$              | 0,0029     | 0,0040     | 0,0000     | 0,9628     | 0,0083     | 0,0000     | 0,0219     |
| $S_{17}(\beta)$          | 0,0002     | 0,0019     | 0,0021     | 0,0004     | 0,6182     | 0,0289     | 0,3482     |
| $S_{16}(\theta)$         | 0,0075     | 0,0455     | 0,2257     | 0,0009     | 0,0027     | 0,7092     | 0,0366     |
| $S_{18}(\theta, \gamma)$ | 0,0047     | 0,0323     | 0,1502     | 0,0193     | 0,2875     | 0,0760     | 0,4515     |

2.  $Ta_6 O_{19}^{8-}$

F-Matrix der Abschlußrechnung:

|     |     |      |      |      |      |      |
|-----|-----|------|------|------|------|------|
| 5,7 | 1,2 | 0,0  | 0,0  | 0,0  | 0,0  | 0,0  |
|     | 4,0 | 0,05 | 0,0  | 0,0  | 0,0  | 0,0  |
|     |     | 2,4  | 0,0  | 0,0  | 0,1  | -0,1 |
|     |     |      | 0,72 | 0,0  | 0,0  | 0,0  |
|     |     |      |      | 0,11 | 0,0  | 0,0  |
|     |     |      |      |      | 0,48 | 0,0  |
|     |     |      |      |      |      | 0,24 |

Potentialenergieverteilung (nur Diagonalelemente; spaltenweise):

|                          | $\nu_{12}$ | $\nu_{13}$ | $\nu_{14}$ | $\nu_{15}$ | $\nu_{17}$ | $\nu_{16}$ | $\nu_{18}$ |
|--------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| $S_{12}(t)$              | 0,6336     | 0,3886     | 0,0200     | 0,0019     | 0,0003     | 0,0228     | 0,0003     |
| $S_{13}(b)$              | 0,1527     | 0,5576     | 0,0747     | 0,0000     | 0,0200     | 0,2452     | 0,0177     |
| $S_{14}(b)$              | 0,0310     | 0,2016     | 0,5835     | 0,0038     | 0,0173     | 0,0486     | 0,1412     |
| $S_{15}(c)$              | 0,0005     | 0,0017     | 0,0001     | 0,9888     | 0,0015     | 0,0000     | 0,0073     |
| $S_{17}(\beta)$          | 0,0004     | 0,0013     | 0,0001     | 0,0001     | 0,8735     | 0,0123     | 0,1123     |
| $S_{16}(\theta)$         | 0,0219     | 0,0638     | 0,3085     | 0,0001     | 0,0080     | 0,6063     | 0,0002     |
| $S_{18}(\theta, \gamma)$ | 0,0002     | 0,0293     | 0,1933     | 0,0043     | 0,0688     | 0,0836     | 0,6384     |

### 3. $\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}$

F-Matrix der Abschlußrechnung:

|     |     |     |      |      |     |      |
|-----|-----|-----|------|------|-----|------|
| 7,3 | 1,0 | 0,0 | 0,0  | 0,0  | 0,0 | 0,0  |
|     | 4,9 | 0,2 | 0,0  | 0,0  | 0,0 | 0,0  |
|     |     | 2,9 | 0,0  | 0,0  | 0,1 | -0,1 |
|     |     |     | 0,83 | 0,0  | 0,0 | 0,0  |
|     |     |     |      | 0,09 | 0,0 | 0,0  |
|     |     |     |      |      | 0,5 | 0,0  |
|     |     |     |      |      |     | 0,19 |

Potentialenergieverteilung (nur Diagonalelemente; spaltenweise):

|                          | $\nu_{12}$ | $\nu_{13}$ | $\nu_{14}$ | $\nu_{15}$ | $\nu_{17}$ | $\nu_{16}$ | $\nu_{18}$ |
|--------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| $S_{12}(t)$              | 0,9050     | 0,1026     | 0,0057     | 0,0056     | 0,0017     | 0,0063     | 0,0019     |
| $S_{13}(b)$              | 0,0252     | 0,7284     | 0,0720     | 0,0000     | 0,0000     | 0,1920     | 0,0142     |
| $S_{14}(b)$              | 0,0066     | 0,2198     | 0,6688     | 0,0032     | 0,0277     | 0,0684     | 0,0342     |
| $S_{15}(c)$              | 0,0029     | 0,0023     | 0,0000     | 0,9720     | 0,0054     | 0,0009     | 0,0164     |
| $S_{17}(\beta)$          | 0,0000     | 0,0015     | 0,0019     | 0,0001     | 0,6658     | 0,0083     | 0,3224     |
| $S_{16}(\theta)$         | 0,0043     | 0,0591     | 0,2820     | 0,0024     | 0,0007     | 0,6457     | 0,0128     |
| $S_{18}(\theta, \gamma)$ | 0,0044     | 0,0184     | 0,0920     | 0,0154     | 0,2756     | 0,0603     | 0,5535     |

#### 4. $W_6 O_{19}^{2-}$

F-Matrix der Abschlußrechnung:

|     |      |      |      |      |      |      |
|-----|------|------|------|------|------|------|
| 8,1 | 1,0  | 0,0  | 0,0  | 0,0  | 0,0  | 0,0  |
|     | 5,15 | 0,2  | 0,0  | 0,0  | 0,0  | 0,0  |
|     |      | 3,05 | 0,0  | 0,0  | 0,1  | -0,1 |
|     |      |      | 0,89 | 0,0  | 0,0  | 0,0  |
|     |      |      |      | 0,11 | 0,0  | 0,0  |
|     |      |      |      |      | 0,55 | 0,0  |
|     |      |      |      |      |      | 0,24 |

Potentialenergieverteilung (nur Diagonalelemente; spaltenweise)

|                          | $\nu_{12}$ | $\nu_{13}$ | $\nu_{14}$ | $\nu_{15}$ | $\nu_{17}$ | $\nu_{18}$ | $\nu_{18}$ |
|--------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| $S_{12}(t)$              | 0,8839     | 0,1276     | 0,0051     | 0,0014     | 0,0000     | 0,0059     | 0,0008     |
| $S_{13}(b)$              | 0,0412     | 0,7127     | 0,0578     | 0,0000     | 0,0120     | 0,1943     | 0,0094     |
| $S_{14}(b)$              | 0,0080     | 0,1926     | 0,6531     | 0,0023     | 0,0142     | 0,0488     | 0,1036     |
| $S_{15}(c)$              | 0,0008     | 0,0008     | 0,0001     | 0,9912     | 0,0013     | 0,0002     | 0,0056     |
| $S_{17}(\beta)$          | 0,0001     | 0,0013     | 0,0001     | 0,0000     | 0,8579     | 0,0068     | 0,1337     |
| $S_{18}(\theta)$         | 0,0059     | 0,0755     | 0,2458     | 0,0003     | 0,0052     | 0,6734     | 0,0001     |
| $S_{18}(\theta, \gamma)$ | 0,0011     | 0,0138     | 0,1615     | 0,0039     | 0,0980     | 0,0554     | 0,6802     |

Aus den berechneten numerischen F-Matrizen lassen sich einige Kraftkonstanten bzw. Kombinationen von Kraftkonstanten entnehmen (alle Angaben in mdyn/Å):

|                                                               | Nb <sub>6</sub> O <sub>19</sub> <sup>8-</sup> | Ta <sub>6</sub> O <sub>19</sub> <sup>8-</sup> | Mo <sub>6</sub> O <sub>19</sub> <sup>2-</sup> | W <sub>6</sub> O <sub>19</sub> <sup>2-</sup> |
|---------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------|----------------------------------------------|
| $F_{11} = f_t$                                                | 5,7                                           | 5,7                                           | 7,3                                           | 8,1                                          |
| $F_{12} = 2f_{tb}$                                            | 1,0                                           | 1,2                                           | 1,0                                           | 1,0                                          |
| $f_{tb}$                                                      | 0,5                                           | 0,6                                           | 0,5                                           | 0,5                                          |
| $F_{17} = \frac{2}{\sqrt{3}}(f_{ty} - f_{t\theta})$           | 0,0                                           | 0,0                                           | 0,0                                           | 0,0                                          |
| $F_{22} = f_b + 2f_{bb} + f_{bb'}$                            | 4,1                                           | 4,0                                           | 4,9                                           | 5,15                                         |
| $F_{23} = f_{bb}^0$                                           | 0,2                                           | 0,05                                          | 0,2                                           | 0,2                                          |
| $F_{33} = f_b - f_{bb'}$                                      | 2,35                                          | 2,4                                           | 2,9                                           | 3,05                                         |
| $F_{36} = f_{b\theta} - f_{b\theta'}$                         | 0,15                                          | 0,1                                           | 0,1                                           | 0,1                                          |
| $F_{37} = \frac{\sqrt{3}}{3}(2f_{b\gamma}^0 - f_{b\theta}^0)$ | -0,1                                          | -0,1                                          | -0,1                                          | -0,1                                         |
| $F_{44} = f_c^*$                                              | 0,73                                          | 0,72                                          | 0,83                                          | 0,89                                         |
| $F_{55} = f_\beta^{**}$                                       | 0,1                                           | 0,11                                          | 0,09                                          | 0,11                                         |
| $F_{66} = f_\theta$                                           | 0,36                                          | 0,48                                          | 0,5                                           | 0,55                                         |
| $F_{77} = \frac{1}{3}(2f_\gamma + f_\theta)$                  | 0,21                                          | 0,24                                          | 0,19                                          | 0,24                                         |
| $f_\gamma$                                                    | 0,14                                          | 0,12                                          | 0,04                                          | 0,09                                         |

\* Das Wechselwirkungsglied  $-f_{cc}$  in  $F_{44}$  kann vernachlässigt werden

\*\* Wie sich im weiteren Verlauf der Rechnungen ergibt, ist es nicht korrekt, den Zahlenwert von  $F_{55}$  mit  $f_\beta$  gleichzusetzen (vgl. Rasse  $F_{2g}$ )

Anpassungsrechnung in der Symmetrieklasse  $F_{2g}$ :

In der Symmetrieklasse  $F_{2g}$ , in der keine redundanten Symmetriekoordinaten auftreten, sind sämtliche F-Matrixelemente durch die Anpassungsrechnung in  $F_{1u}$  gegeben (Zahlenwerte in  $\text{mdyn}/\text{\AA}$ ):

a) Nebendiagonalelemente

|                                                      | $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ | $\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{8-}$ | $\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}$ | $\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$ |
|------------------------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| $F_{12} = f_{b\theta} - f_{b\theta}, -f_{b\theta}^0$ | 0,15*                           | 0,1*                            | 0,1*                            | 0,1*                           |
| $F_{13} = \sqrt{2}(f_{b\beta} - f_{b\beta},)$        | 0,0                             | 0,0                             | 0,0                             | 0,0                            |
| $F_{14}, F_{23}, F_{24}, F_{34}$                     | 0,0                             | 0,0                             | 0,0                             | 0,0                            |

\* Der Beitrag von  $f_{b\theta}^0$  kann vernachlässigt werden

b) Hauptdiagonalelemente

|                                    | $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ | $\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{8-}$ | $\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}$ | $\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$ |
|------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| $F_{11} = f_b - f_{bb}, +f_{bb}^0$ | 2,55*                           | 2,45*                           | 3,1*                            | 3,25*                          |
| $F_{22} = f_\theta$                | 0,36                            | 0,48                            | 0,5                             | 0,55                           |
| $F_{33} = F_{44} = f_\beta$        | 0,1                             | 0,11                            | 0,09                            | 0,11                           |

\*  $F_{33}(F_{1u}) + F_{23}(F_{1u})$

Führt man mit diesen Zahlen für die einzelnen Verbindungen eine Proberechnung durch, so zeigt sich, daß eine befriedigende Übereinstimmung von berechneten und beobachteten

Wellenzahlen nicht zu erreichen ist. Dies gilt vor allem für die beiden Deformationsschwingungen  $\nu_{10}$  und  $\nu_{11}$  der Winkel  $\beta$ . Offensichtlich reicht hier die gewählte Potentialfunktion nicht mehr aus, um die Schwingungen einigermaßen genau zu beschreiben. Zur Verbesserung der Potentialfunktion werden deshalb zusätzliche Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Winkeln  $\beta$  eingeführt. Neben den Wechselwirkungskraftkonstanten für Wechselwirkungen von Winkeln  $\beta$  am selben Metallatom ( $f_{\beta\beta}$  und  $f_{\beta\beta}$ ) ist es nötig, auch Konstanten für die Wechselwirkung eines Winkels  $\beta$  mit einem cis- und transständigen Winkel  $\beta$  am benachbarten Metallatom ( $f_{\beta\beta}^{\text{cis}}$  und  $f_{\beta\beta}^{\text{trans}}$ ) zu berücksichtigen.

Die F-Matrixglieder  $F_{33}$ ,  $F_{44}$  und  $F_{34}$  in  $F_{2g}$  haben dann eine vom Abschnitt 4.3.5 abweichende Bedeutung:

$$F_{33}(S_{10}/S_{10}) \quad \text{vgl. Tabelle 20} \quad F_{33} = f_{\beta} - f_{\beta\beta} + f_{\beta\beta}^{\text{cis}} + f_{\beta\beta}^{\text{trans}}$$

$$F_{44}(S_{11}/S_{11}) \quad \text{vgl. Tabelle 21} \quad F_{44} = f_{\beta} + f_{\beta\beta} - 2f_{\beta\beta}$$

$$F_{34}(S_{10}/S_{11}) \quad \text{vgl. Tabelle 22} \quad F_{34} = \sqrt{2}(f_{\beta\beta}^{\text{trans}} - f_{\beta\beta}^{\text{cis}})$$

Auch das F-Matrixelement  $F_{55}$  in  $F_{1u}$  muß mit den zusätzlich eingeführten Wechselwirkungen der Winkel  $\beta$  neu bestimmt werden:

|                                            |              |                  |                  |                  |                                 |                               |
|--------------------------------------------|--------------|------------------|------------------|------------------|---------------------------------|-------------------------------|
| $F_{55} \text{ in } F_{1u}(S_{17}/S_{17})$ | $\beta_{21}$ | $\beta_{22}$     | $\beta_{23}$     | $\beta_{24}$     | $\beta_{33}$                    | $\beta_{34}$                  |
| $\beta_{21}$                               | $f_{\beta}$  | $f_{\beta\beta}$ | $f_{\beta\beta}$ | $f_{\beta\beta}$ | $f_{\beta\beta}^{\text{trans}}$ | $f_{\beta\beta}^{\text{cis}}$ |

$$F_{55}(F_{1u}) = f_{\beta} - f_{\beta\beta} + f_{\beta\beta}^{\text{cis}} - f_{\beta\beta}^{\text{trans}}$$

Zahlenwerte für  $F_{55}$  in  $F_{1u}$  sind auf Seite 97 angegeben.

TABELLE 20 Berechnung von  $F_{33}$  in  $F_{2g}$

$$F_{33} \text{ in } F_{2g} = U \cdot M_f \cdot \tilde{U} \text{ (aus } S_{10}) = f_{\beta} - f_{\beta\beta} + f_{\beta\beta}^{\text{cis}} + f_{\beta\beta}^{\text{trans}}$$

Matrix  $U$  (aus  $S_{10}$ ):

$$\begin{matrix} \frac{1}{4} & -\frac{1}{4} & -\frac{1}{4} & \frac{1}{4} & \frac{1}{4} & -\frac{1}{4} & -\frac{1}{4} & \frac{1}{4} & -\frac{1}{4} & \frac{1}{4} & \frac{1}{4} & -\frac{1}{4} & -\frac{1}{4} & \frac{1}{4} & \frac{1}{4} & -\frac{1}{4} \end{matrix}$$

Matrix  $M_f$  (aus  $S_{10}$ ):

|              | $\beta_{11}$                     | $\beta_{12}$                                              | $\beta_{13}$                     | $\beta_{14}$                     | $\beta_{21}$                                              | $\beta_{22}$                                              | $\beta_{23}$      | $\beta_{24}$                     | $\beta_{41}$                                              | $\beta_{42}$                     | $\beta_{43}$      | $\beta_{44}$                  | $\beta_{61}$                                              | $\beta_{62}$                     | $\beta_{63}$                     | $\beta_{64}$     |
|--------------|----------------------------------|-----------------------------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|-------------------|----------------------------------|-----------------------------------------------------------|----------------------------------|-------------------|-------------------------------|-----------------------------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|------------------|
| $\beta_{11}$ | $f_{\beta}$                      | $f_{\beta\beta}$                                          | $f_{\beta\beta}, f_{\beta\beta}$ | $f_{\beta\beta}^{\text{tr}}$     |                                                           |                                                           |                   | $f_{\beta\beta}^{\text{cis}}$    |                                                           |                                  |                   |                               |                                                           |                                  |                                  |                  |
| $\beta_{12}$ | $f_{\beta\beta}$                 | $f_{\beta}$                                               | $f_{\beta\beta}$                 | $f_{\beta\beta},$                |                                                           |                                                           |                   |                                  | $f_{\beta\beta}^{\text{cis}}$                             |                                  |                   | $f_{\beta\beta}^{\text{tr}}$  |                                                           |                                  |                                  |                  |
| $\beta_{13}$ | $f_{\beta\beta}, f_{\beta\beta}$ | $f_{\beta}$                                               | $f_{\beta\beta}$                 |                                  |                                                           |                                                           |                   |                                  | $f_{\beta\beta}^{\text{tr}}$                              |                                  |                   | $f_{\beta\beta}^{\text{cis}}$ |                                                           |                                  |                                  |                  |
| $\beta_{14}$ | $f_{\beta\beta}$                 | $f_{\beta\beta}, f_{\beta\beta}$                          | $f_{\beta}$                      | $f_{\beta\beta}^{\text{cis}}$    |                                                           |                                                           |                   | $f_{\beta\beta}^{\text{tr}}$     |                                                           |                                  |                   |                               |                                                           |                                  |                                  |                  |
| $\beta_{21}$ | $f_{\beta\beta}^{\text{tr}}$     |                                                           | $f_{\beta\beta}^{\text{cis}}$    | $f_{\beta}$                      | $f_{\beta\beta}$                                          | $f_{\beta\beta}, f_{\beta\beta}$                          |                   |                                  |                                                           |                                  |                   |                               |                                                           |                                  |                                  |                  |
| $\beta_{22}$ |                                  |                                                           |                                  | $f_{\beta\beta}$                 | $f_{\beta}$                                               | $f_{\beta\beta}$                                          | $f_{\beta\beta},$ |                                  |                                                           |                                  |                   | $f_{\beta\beta}^{\text{cis}}$ |                                                           |                                  | $f_{\beta\beta}^{\text{tr}}$     |                  |
| $\beta_{23}$ |                                  |                                                           |                                  | $f_{\beta\beta}, f_{\beta\beta}$ | $f_{\beta}$                                               | $f_{\beta\beta}$                                          |                   |                                  |                                                           |                                  |                   | $f_{\beta\beta}^{\text{tr}}$  |                                                           |                                  | $f_{\beta\beta}^{\text{cis}}$    |                  |
| $\beta_{24}$ | $f_{\beta\beta}^{\text{cis}}$    |                                                           | $f_{\beta\beta}^{\text{tr}}$     | $f_{\beta\beta}$                 | $f_{\beta\beta}, f_{\beta\beta}$                          | $f_{\beta}$                                               |                   |                                  |                                                           |                                  |                   |                               |                                                           |                                  |                                  |                  |
| $\beta_{41}$ |                                  | $f_{\beta\beta}^{\text{cis}}, f_{\beta\beta}^{\text{tr}}$ |                                  |                                  |                                                           |                                                           |                   | $f_{\beta}$                      | $f_{\beta\beta}$                                          | $f_{\beta\beta}, f_{\beta\beta}$ |                   |                               |                                                           |                                  |                                  |                  |
| $\beta_{42}$ |                                  |                                                           |                                  |                                  |                                                           |                                                           |                   | $f_{\beta\beta}$                 | $f_{\beta}$                                               | $f_{\beta\beta}$                 | $f_{\beta\beta},$ |                               | $f_{\beta\beta}^{\text{tr}}$                              | $f_{\beta\beta}^{\text{cis}}$    |                                  |                  |
| $\beta_{43}$ |                                  |                                                           |                                  |                                  |                                                           |                                                           |                   | $f_{\beta\beta}, f_{\beta\beta}$ | $f_{\beta}$                                               | $f_{\beta\beta}$                 |                   |                               | $f_{\beta\beta}^{\text{cis}}, f_{\beta\beta}^{\text{tr}}$ |                                  |                                  |                  |
| $\beta_{44}$ |                                  | $f_{\beta\beta}^{\text{tr}}, f_{\beta\beta}^{\text{cis}}$ |                                  |                                  |                                                           |                                                           |                   | $f_{\beta\beta}$                 | $f_{\beta\beta}, f_{\beta\beta}$                          | $f_{\beta}$                      |                   |                               |                                                           |                                  |                                  |                  |
| $\beta_{61}$ |                                  |                                                           |                                  |                                  | $f_{\beta\beta}^{\text{cis}}, f_{\beta\beta}^{\text{tr}}$ |                                                           |                   |                                  |                                                           |                                  |                   |                               | $f_{\beta}$                                               | $f_{\beta\beta}$                 | $f_{\beta\beta}, f_{\beta\beta}$ |                  |
| $\beta_{62}$ |                                  |                                                           |                                  |                                  |                                                           |                                                           |                   |                                  | $f_{\beta\beta}^{\text{tr}}, f_{\beta\beta}^{\text{cis}}$ |                                  |                   |                               | $f_{\beta\beta}$                                          | $f_{\beta}$                      | $f_{\beta\beta}$                 | $f_{\beta\beta}$ |
| $\beta_{63}$ |                                  |                                                           |                                  |                                  |                                                           |                                                           |                   |                                  | $f_{\beta\beta}^{\text{cis}}, f_{\beta\beta}^{\text{tr}}$ |                                  |                   |                               | $f_{\beta\beta}, f_{\beta\beta}$                          | $f_{\beta}$                      | $f_{\beta\beta}$                 |                  |
| $\beta_{64}$ |                                  |                                                           |                                  |                                  |                                                           | $f_{\beta\beta}^{\text{tr}}, f_{\beta\beta}^{\text{cis}}$ |                   |                                  |                                                           |                                  |                   |                               | $f_{\beta\beta}$                                          | $f_{\beta\beta}, f_{\beta\beta}$ | $f_{\beta}$                      |                  |

TABELLE 21 Berechnung von  $F_{44}$  in  $F_{2g}$

$$F_{44} \text{ in } F_{2g} = U \cdot M_f \cdot \tilde{U} \text{ (aus } S_{11}) = f_{\beta} + f_{\beta\beta}, -2f_{\beta\beta}$$

$\frac{1}{2}$  Matrix  $U$  (aus  $S_{11}$ ):

$$\begin{array}{cc|cc} \frac{1}{2\sqrt{2}} & \frac{-1}{2\sqrt{2}} & \frac{1}{2\sqrt{2}} & \frac{-1}{2\sqrt{2}} \end{array}$$

$\frac{1}{2}$  Matrix  $M_f$  (aus  $S_{11}$ ):

|              | $\beta_{31}$     | $\beta_{32}$     | $\beta_{33}$     | $\beta_{34}$     |
|--------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| $\beta_{31}$ | $f_{\beta}$      | $f_{\beta\beta}$ | $f_{\beta\beta}$ | $f_{\beta\beta}$ |
| $\beta_{32}$ | $f_{\beta\beta}$ | $f_{\beta}$      | $f_{\beta\beta}$ | $f_{\beta\beta}$ |
| $\beta_{33}$ | $f_{\beta\beta}$ | $f_{\beta\beta}$ | $f_{\beta}$      | $f_{\beta\beta}$ |
| $\beta_{34}$ | $f_{\beta\beta}$ | $f_{\beta\beta}$ | $f_{\beta\beta}$ | $f_{\beta}$      |

$$\frac{1}{2}U \cdot \frac{1}{2}M_f \cdot \frac{1}{2}\tilde{U} = \frac{1}{2}(f_{\beta} + f_{\beta\beta}, -2f_{\beta\beta})$$

TABELLE 22 Berechnung von  $F_{34}$  in  $F_{2g}$

$$F_{34} \text{ in } F_{2g} = U \cdot M_f \cdot \tilde{U} \quad (U \text{ aus } S_{11}; \tilde{U} \text{ aus } S_{10})$$

$$= \sqrt{2} (f_{\beta\beta}^{\text{trans}} - f_{\beta\beta}^{\text{cis}})$$

Matrix  $U$  (aus  $S_{11}$ ):

$$\frac{1}{2\sqrt{2}} \quad \frac{-1}{2\sqrt{2}} \quad \frac{1}{2\sqrt{2}} \quad \frac{-1}{2\sqrt{2}} \quad \frac{-1}{2\sqrt{2}} \quad \frac{1}{2\sqrt{2}} \quad \frac{-1}{2\sqrt{2}} \quad \frac{1}{2\sqrt{2}}$$

Matrix  $U$  (aus  $S_{10}$ ):

$$\frac{1}{4} \quad \frac{-1}{4} \quad \frac{-1}{4} \quad \frac{1}{4} \quad \frac{1}{4} \quad \frac{-1}{4} \quad \frac{-1}{4} \quad \frac{1}{4} \quad \frac{-1}{4} \quad \frac{1}{4} \quad \frac{1}{4} \quad \frac{-1}{4} \quad \frac{-1}{4} \quad \frac{1}{4} \quad \frac{1}{4} \quad \frac{-1}{4}$$

Matrix  $M_f$  (aus  $S_{11}$  und  $S_{10}$ ):

|              | $\beta_{11}$                                             | $\beta_{12}$ | $\beta_{13}$                                             | $\beta_{14}$ | $\beta_{21}$ | $\beta_{22}$                                             | $\beta_{23}$                                             | $\beta_{24}$ | $\beta_{41}$ | $\beta_{42}$                                             | $\beta_{43}$ | $\beta_{44}$                                             | $\beta_{61}$                                             | $\beta_{62}$ | $\beta_{63}$                                             | $\beta_{64}$ |
|--------------|----------------------------------------------------------|--------------|----------------------------------------------------------|--------------|--------------|----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|--------------|--------------|----------------------------------------------------------|--------------|----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|--------------|----------------------------------------------------------|--------------|
| $\beta_{31}$ |                                                          |              | $f_{\beta\beta}^{\text{cis}} f_{\beta\beta}^{\text{tr}}$ |              |              |                                                          |                                                          |              |              |                                                          |              | $f_{\beta\beta}^{\text{tr}} f_{\beta\beta}^{\text{cis}}$ |                                                          |              |                                                          |              |
| $\beta_{32}$ |                                                          |              |                                                          |              |              |                                                          |                                                          |              |              |                                                          |              | $f_{\beta\beta}^{\text{cis}} f_{\beta\beta}^{\text{tr}}$ | $f_{\beta\beta}^{\text{tr}} f_{\beta\beta}^{\text{cis}}$ |              |                                                          |              |
| $\beta_{33}$ |                                                          |              |                                                          |              |              | $f_{\beta\beta}^{\text{tr}} f_{\beta\beta}^{\text{cis}}$ |                                                          |              |              |                                                          |              |                                                          | $f_{\beta\beta}^{\text{cis}} f_{\beta\beta}^{\text{tr}}$ |              |                                                          |              |
| $\beta_{34}$ |                                                          |              |                                                          |              |              | $f_{\beta\beta}^{\text{tr}} f_{\beta\beta}^{\text{cis}}$ | $f_{\beta\beta}^{\text{cis}} f_{\beta\beta}^{\text{tr}}$ |              |              |                                                          |              |                                                          |                                                          |              |                                                          |              |
| $\beta_{51}$ | $f_{\beta\beta}^{\text{cis}} f_{\beta\beta}^{\text{tr}}$ |              |                                                          |              |              |                                                          | $f_{\beta\beta}^{\text{tr}} f_{\beta\beta}^{\text{cis}}$ |              |              |                                                          |              |                                                          |                                                          |              |                                                          |              |
| $\beta_{52}$ |                                                          |              |                                                          |              |              |                                                          | $f_{\beta\beta}^{\text{cis}} f_{\beta\beta}^{\text{tr}}$ |              |              |                                                          |              |                                                          |                                                          |              | $f_{\beta\beta}^{\text{tr}} f_{\beta\beta}^{\text{cis}}$ |              |
| $\beta_{53}$ |                                                          |              |                                                          |              |              |                                                          |                                                          |              |              | $f_{\beta\beta}^{\text{tr}} f_{\beta\beta}^{\text{cis}}$ |              |                                                          |                                                          |              | $f_{\beta\beta}^{\text{cis}} f_{\beta\beta}^{\text{tr}}$ |              |
| $\beta_{54}$ | $f_{\beta\beta}^{\text{tr}} f_{\beta\beta}^{\text{cis}}$ |              |                                                          |              |              |                                                          |                                                          |              |              | $f_{\beta\beta}^{\text{cis}} f_{\beta\beta}^{\text{tr}}$ |              |                                                          |                                                          |              |                                                          |              |

Durch Variation von  $F_{33}$ ,  $F_{44}$  und  $F_{34}$  in den Grenzen von 0,1 bis 0,3 mdyn/Å resultieren schließlich numerische Werte in der F-Matrix, die eine gute Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Wellenzahlen in  $F_{2g}$  ergeben:

|            | $Nb_6O_{19}^{8-}$   |                      | $Ta_6O_{19}^{8-}$   |                      | $Mo_6O_{19}^{2-}$   |                      | $W_6O_{19}^{2-}$    |                      |
|------------|---------------------|----------------------|---------------------|----------------------|---------------------|----------------------|---------------------|----------------------|
|            | $\tilde{\nu}_{ber}$ | $\tilde{\nu}_{beob}$ | $\tilde{\nu}_{ber}$ | $\tilde{\nu}_{beob}$ | $\tilde{\nu}_{ber}$ | $\tilde{\nu}_{beob}$ | $\tilde{\nu}_{ber}$ | $\tilde{\nu}_{beob}$ |
| $\nu_8$    | 546,14              | 532                  | 524,24              | 519                  | 644,84              | -                    | 621,61              | 658                  |
| $\nu_9$    | 283,30              | ?                    | 276,48              | 275                  | 314,77              | -                    | 318,96              | -                    |
| $\nu_{10}$ | 100,18              | (100)                | 83,37               | -                    | 119,47              | 125                  | 110,09              | 122                  |
| $\nu_{11}$ | 212,62              | 210                  | 176,94              | 175                  | 182,37              | 168                  | 216,32              | 215                  |

Zugehörige F-Matrizen der Abschlußrechnung und Potentialenergieverteilung:

### 1. $Nb_6O_{19}^{8-}$

F-Matrix der Abschlußrechnung:

|      |      |      |      |
|------|------|------|------|
| 2,55 | 0,15 | 0,0  | 0,0  |
|      | 0,36 | 0,0  | 0,0  |
|      |      | 0,15 | 0,1  |
|      |      |      | 0,18 |

Potentialenergieverteilung (nur Diagonalelemente; spaltenweise):

|                  | $\nu_8$ | $\nu_9$ | $\nu_{10}$ | $\nu_{11}$ |
|------------------|---------|---------|------------|------------|
| $S_8 (b)$        | 0,7341  | 0,2881  | 0,0029     | 0,0001     |
| $S_9 (\theta)$   | 0,4433  | 0,5817  | 0,0001     | 0,0000     |
| $S_{10} (\beta)$ | 0,0013  | 0,0024  | 0,8690     | 0,7156     |
| $S_{11} (\beta)$ | 0,0000  | 0,0000  | 0,0107     | 1,5776     |

2. Ta<sub>6</sub>O<sub>19</sub><sup>8-</sup>

F-Matrix der Abschlußrechnung:

|      |      |      |      |
|------|------|------|------|
| 2,45 | 0,1  | 0,0  | 0,0  |
|      | 0,48 | 0,0  | 0,0  |
|      |      | 0,18 | 0,1  |
|      |      |      | 0,16 |

Potentialenergieverteilung (nur Diagonalelemente; spaltenweise):

|                     | $\nu_8$ | $\nu_9$ | $\nu_{10}$ | $\nu_{11}$ |
|---------------------|---------|---------|------------|------------|
| S <sub>8</sub> (b)  | 0,5642  | 0,4462  | 0,0002     | 0,0000     |
| S <sub>9</sub> (d)  | 0,5492  | 0,4612  | 0,0001     | 0,0000     |
| S <sub>10</sub> (β) | 0,0003  | 0,0000  | 0,6109     | 0,9208     |
| S <sub>11</sub> (β) | 0,0000  | 0,0000  | 0,0990     | 1,4329     |

3. Mo<sub>6</sub>O<sub>19</sub><sup>2-</sup>

F-Matrix der Abschlußrechnung:

|     |     |      |      |
|-----|-----|------|------|
| 3,1 | 0,1 | 0,0  | 0,0  |
|     | 0,5 | 0,0  | 0,0  |
|     |     | 0,22 | 0,14 |
|     |     |      | 0,17 |

Potentialenergieverteilung (nur Diagonalelemente; spaltenweise):

|                 | $\nu_8$ | $\nu_9$ | $\nu_{10}$ | $\nu_{11}$ |
|-----------------|---------|---------|------------|------------|
| $S_8 (b)$       | 0,6154  | 0,3872  | 0,0036     | 0,0003     |
| $S_9 (\theta)$  | 0,4698  | 0,5364  | 0,0003     | 0,0000     |
| $S_{10}(\beta)$ | 0,0012  | 0,0036  | 0,5018     | 1,5945     |
| $S_{11}(\beta)$ | 0,0000  | 0,0000  | 0,1277     | 1,9734     |

4.  $W_6 O_{19}^{2-}$

F-Matrix der Abschlußrechnung:

|      |      |     |      |
|------|------|-----|------|
| 3,25 | 0,1  | 0,0 | 0,0  |
|      | 0,55 | 0,0 | 0,0  |
|      |      | 0,3 | 0,2  |
|      |      |     | 0,25 |

Potentialenergieverteilung (nur Diagonalelemente; spaltenweise):

|                 | $\nu_8$ | $\nu_9$ | $\nu_{10}$ | $\nu_{11}$ |
|-----------------|---------|---------|------------|------------|
| $S_8 (b)$       | 0,5405  | 0,4649  | 0,0002     | 0,0000     |
| $S_9 (\theta)$  | 0,5399  | 0,4655  | 0,0002     | 0,0000     |
| $S_{10}(\beta)$ | 0,0003  | 0,0000  | 0,7474     | 1,3951     |
| $S_{11}(\beta)$ | 0,0000  | 0,0000  | 0,0308     | 2,1121     |

Durch die Rechnung in  $F_{2g}$  sind gegeben (Zahlenwerte in mdyn/Å):

|                                                                                     | $Nb_6O_{19}^{8-}$ | $Ta_6O_{19}^{8-}$ | $Mo_6O_{19}^{2-}$ | $W_6O_{19}^{2-}$ |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------------|
| $F_{11} = f_b - f_{bb}, +f_{bb}^0$                                                  | 2,55              | 2,4               | 3,1               | 3,25             |
| $F_{12} = f_{b\theta} - f_{b\theta},$                                               | 0,15              | 0,1               | 0,1               | 0,1              |
| $F_{22} = f_\theta$                                                                 | 0,36              | 0,48              | 0,5               | 0,55             |
| $F_{33} = f_\beta - f_{\beta\beta}, +f_{\beta\beta}^{cis} + f_{\beta\beta}^{trans}$ | 0,15              | 0,18              | 0,22              | 0,3              |
| $F_{34} = \sqrt{2}(f_{\beta\beta}^{trans} - f_{\beta\beta}^{cis})$                  | 0,1               | 0,1               | 0,14              | 0,2              |
| $F_{44} = f_\beta + f_{\beta\beta}, -2f_{\beta\beta}$                               | 0,18              | 0,16              | 0,17              | 0,25             |

Außerdem mußte  $F_{55}$  in  $F_{lu}$  korrigiert werden:

|                                                                                             | $Nb_6O_{19}^{8-}$ | $Ta_6O_{19}^{8-}$ | $Mo_6O_{19}^{2-}$ | $W_6O_{19}^{2-}$ |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------------|
| $F_{55}(F_{lu}) = f_\beta - f_{\beta\beta}, +f_{\beta\beta}^{cis} - f_{\beta\beta}^{trans}$ | 0,1               | 0,11              | 0,09              | 0,11             |

Aus  $F_{33}$  und  $F_{34}$  in  $F_{2g}$  und  $F_{55}$  in  $F_{lu}$  erhält man folgende Kraftkonstanten (in mdyn/Å):

|                             | $Nb_6O_{19}^{8-}$ | $Ta_6O_{19}^{8-}$ | $Mo_6O_{19}^{2-}$ | $W_6O_{19}^{2-}$ |
|-----------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------------|
| $f_\beta - f_{\beta\beta},$ | 0,17              | 0,18              | 0,19              | 0,25             |
| $f_{\beta\beta}^{trans}$    | 0,025             | 0,035             | 0,065             | 0,095            |
| $f_{\beta\beta}^{cis}$      | -0,046            | -0,036            | -0,035            | -0,045           |

Anpassungsrechnung in der Symmetrieklasse  $A_{1g}$ :

Für die Elemente  $F'_{12}$ ,  $F'_{13}$  und  $F'_{33}$  der  $F'$ -Matrix in  $A_{1g}$  (Abschnitt 4.3.5) können mit den bisher berechneten Kraftkonstanten feste Zahlenwerte eingegeben werden:

|           | $Nb_6 O_{19}^{8-}$ | $Ta_6 O_{19}^{8-}$ | $Mo_6 O_{19}^{2-}$ | $W_6 O_{19}^{2-}$ |
|-----------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|
| $F'_{12}$ | 1,0                | 1,2                | 1,0                | 1,0               |
| $F'_{13}$ | 0,0                | 0,0                | 0,0                | 0,0               |
| $F'_{33}$ | 5,2                | 5,8                | 5,0                | 6,0               |

Zur genauen Berechnung der Frequenzen, an denen die terminalen Metall-Sauerstoffbindungen beteiligt sind, muß die Potentialfunktion jedoch wiederum verbessert werden, und zwar müssen in Übereinstimmung mit Spiro (15) Wechselwirkungen zwischen cis-ständigen terminalen Bindungen berücksichtigt werden, so daß sich für  $F'_{11}$  der Ausdruck  $f_t + 4f_{tt}$  ergibt. Da  $f_{tt}$  wegen der zwischen den Bindungen  $t$  liegenden Sauerstoffbrücken nur sehr kleine Werte annehmen kann, werden in die  $F_0$ -Matrix für  $F'_{11}$  Zahlen eingesetzt, die um c.a. 5% größer sind als die in  $F_{lu}$  berechneten Kraftkonstanten  $f_t$ :

|                                     | $Nb_6 O_{19}^{8-}$ | $Ta_6 O_{19}^{8-}$ | $Mo_6 O_{19}^{2-}$ | $W_6 O_{19}^{2-}$ |
|-------------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|
| $F'_{11} \text{ (in } F_0 \text{)}$ | 6,0                | 6,0                | 7,7                | 8,5               |

Für  $F'_{22} = f_b + 2f_{bb} + f_{bb}^0 + 7,4(\frac{2}{3}f_\gamma + \frac{1}{3}f_\theta) + 5,4F_{24}$  werden probeweise die numerischen Werte

|                                     | $Nb_6 O_{19}^{8-}$ | $Ta_6 O_{19}^{8-}$ | $Mo_6 O_{19}^{2-}$ | $W_6 O_{19}^{2-}$ |
|-------------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|
| $F'_{22} \text{ (in } F_0 \text{)}$ | 5,3                | 5,05               | 6,1                | 6,35              |

vorgegeben, da  $f_b + 2f_{bb} + f_{bb}^0 + f_{bb}^0 = F_{22} + F_{23}$  aus  $F_{lu}$  für

$\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ ,  $\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{8-}$ ,  $\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}$  und  $\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$  4,3; 4,05; 5,1 bzw. 5,35 mdyn/Å beträgt und für den Rest des Ausdruckes 1 mdyn/Å geschätzt wurde. Über  $\text{F}_{23}$  kann keine genaue Aussage gemacht werden, da hier Kombinationen von Kraftkonstanten angehäuft sind, die bisher vernachlässigt wurden.

Nach Beendigung der Iteration ergab sich folgender Vergleich von berechneten und beobachteten Wellenzahlen:

|         | $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ |                             | $\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{8-}$ |                             | $\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}$ |                             | $\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$ |                             |
|---------|---------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|-----------------------------|
|         | $\tilde{\nu}_{\text{ber}}$      | $\tilde{\nu}_{\text{beob}}$ | $\tilde{\nu}_{\text{ber}}$      | $\tilde{\nu}_{\text{beob}}$ | $\tilde{\nu}_{\text{ber}}$      | $\tilde{\nu}_{\text{beob}}$ | $\tilde{\nu}_{\text{ber}}$     | $\tilde{\nu}_{\text{beob}}$ |
| $\nu_1$ | 887,95                          | 896                         | 873,43                          | 871                         | 978,94                          | 980                         | 992,68                         | 992                         |
| $\nu_2$ | 510,99                          | -                           | 478,53                          | 470                         | 558,28                          | 580                         | 566,58                         | 557                         |
| $\nu_3$ | 271,59                          | 283                         | 210,98                          | 218                         | 264,04                          | 278                         | 219,67                         | 230                         |

Zugehörige F-Matrizen der Abschlußrechnung und Potentialenergieverteilung:

### 1. $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$

F-Matrix der Abschlußrechnung:

$$\begin{array}{ccc} 6,3 & 1,0 & 0,0 \\ & 4,35 & -0,9 \\ & & 5,2 \end{array}$$

Potentialenergieverteilung (nur Diagonalelemente; spaltenweise):

|          | $\nu_1$ | $\nu_2$ | $\nu_3$ |
|----------|---------|---------|---------|
| $S_1(t)$ | 0,9690  | 0,0559  | 0,0144  |
| $S_2(b)$ | 0,0009  | 1,0709  | 0,0062  |
| $S_3(c)$ | 0,0174  | 0,0155  | 1,0057  |

## 2. $\text{Ta}_8\text{O}_{19}^{8-}$

F-Matrix der Abschlußrechnung:

|     |      |      |
|-----|------|------|
| 6,5 | 1,2  | 0,0  |
|     | 4,05 | -1,5 |
|     |      | 5,8  |

Potentialenergieverteilung (nur Diagonalelemente; spaltenweise):

|          | $\nu_1$ | $\nu_2$ | $\nu_3$ |
|----------|---------|---------|---------|
| $S_1(t)$ | 0,9474  | 0,1170  | 0,0000  |
| $S_2(b)$ | 0,0067  | 1,0720  | 0,0984  |
| $S_3(c)$ | 0,0052  | 0,0015  | 1,1060  |

## 3. $\text{Mo}_8\text{O}_{19}^{2-}$

F-Matrix der Abschlußrechnung:

|     |     |      |
|-----|-----|------|
| 7,7 | 1,0 | 0,0  |
|     | 5,1 | -0,9 |
|     |     | 5,0  |

Potentialenergieverteilung (nur Diagonalelemente; spaltenweise):

|          | $\nu_1$ | $\nu_2$ | $\nu_3$ |
|----------|---------|---------|---------|
| $S_1(t)$ | 0,9827  | 0,0338  | 0,0106  |
| $S_2(b)$ | 0,0001  | 1,0542  | 0,0071  |
| $S_3(c)$ | 0,0134  | 0,0110  | 1,0100  |

#### 4. $W_6 O_{19}^{2-}$

F-Matrix der Abschlußrechnung:

|     |      |      |
|-----|------|------|
| 8,5 | 1,0  | 0,0  |
|     | 5,35 | -1,2 |
|     |      | 6,0  |

Potentialenergieverteilung (nur Diagonalelemente; spaltenweise):

|          | $\nu_1$ | $\nu_2$ | $\nu_3$ |
|----------|---------|---------|---------|
| $S_1(t)$ | 0,9814  | 0,0405  | 0,0017  |
| $S_2(b)$ | 0,0016  | 1,0398  | 0,0303  |
| $S_3(c)$ | 0,0044  | 0,0026  | 1,0411  |

Die für  $F_{22}'$  berechneten Zahlenwerte entsprechen in allen vier F-Matrizen der Summe  $f_b + 2f_{bb} + f_{bb}' + f_{bb}^0$ . Offenbar kompensieren sich die zur Berücksichtigung des Potentialenergieanteils von  $S_{R_1}$  in  $F_{22}'$  abgeleiteten Korrekturgrößen.

Durch die Rechnung in  $A_{lg}$  ist mit  $F_{11}'$  zusätzlich die Wechselwirkungskraftkonstante  $f_{tt}$  gegeben (Zahlen in mdyn/Å):

|                           | $Nb_6 O_{19}^{8-}$ | $Ta_6 O_{19}^{8-}$ | $Mo_6 O_{19}^{2-}$ | $W_6 O_{19}^{2-}$ |
|---------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|
| $F_{11}' = f_t + 4f_{tt}$ | 6,3                | 6,5                | 7,7                | 8,5               |
| $f_t$ (aus $F_{11}'$ )    | 5,7                | 5,7                | 7,3                | 8,1               |
| $f_{tt}$                  | 0,15               | 0,2                | 0,1                | 0,1               |

Anpassungsrechnung in der Symmetrieklasse  $E_g$ :

Auch in der Symmetrieklasse  $E_g$  ergab sich eine gute Übereinstimmung von berechneten und beobachteten Wellenzahlen:

|         | $Nb_6 O_{19}^{8-}$  |                      | $Ta_6 O_{19}^{8-}$  |                      | $Mo_6 O_{19}^{2-}$  |                      | $W_6 O_{19}^{2-}$   |                      |
|---------|---------------------|----------------------|---------------------|----------------------|---------------------|----------------------|---------------------|----------------------|
|         | $\tilde{\nu}_{ber}$ | $\tilde{\nu}_{beob}$ | $\tilde{\nu}_{ber}$ | $\tilde{\nu}_{beob}$ | $\tilde{\nu}_{ber}$ | $\tilde{\nu}_{beob}$ | $\tilde{\nu}_{ber}$ | $\tilde{\nu}_{beob}$ |
| $\nu_4$ | 853,16              | 842                  | 843,00              | 835                  | 954,29              | 951                  | 976,04              | 968                  |
| $\nu_5$ | 455,87              | 463                  | 430,29              | 403                  | 474,40              | -                    | 489,30              | 501                  |
| $\nu_6$ | 719,40              | 730                  | 678,21              | 720                  | 798,82              | 809                  | 813,67              | 836                  |
| $\nu_7$ | 224,64              | 225                  | 209,35              | ?                    | 219,00              | 197                  | 180,21              | 178                  |

Zugehörige F-Matrizen der Abschlußrechnung und Potentialenergieverteilung ( $F'_{11} = f_t - 2f_{tt}$ ):

1.  $Nb_6 O_{19}^{8-}$

F-Matrix der Abschlußrechnung:

|     |      |       |     |
|-----|------|-------|-----|
| 5,4 | -0,5 | -0,87 | 0,0 |
|     | 3,6  | 0,5   | 0,0 |
|     |      | 3,7   | 0,0 |
|     |      |       | 3,5 |

Potentialenergieverteilung (nur Diagonalelemente; spaltenweise):

|          | $\nu_4$ | $\nu_5$ | $\nu_6$ | $\nu_7$ |
|----------|---------|---------|---------|---------|
| $S_4(t)$ | 0,6510  | 0,0591  | 0,3496  | 0,0239  |
| $S_5(b)$ | 0,0064  | 1,0467  | 0,0014  | 0,0100  |
| $S_6(b)$ | 0,1713  | 0,0296  | 0,8436  | 0,0030  |
| $S_7(c)$ | 0,0059  | 0,0097  | 0,0126  | 0,9718  |

## 2. $Ta_6O_{19}^{8-}$

F-Matrix der Abschlußrechnung:

|     |      |       |      |
|-----|------|-------|------|
| 5,3 | -0,6 | -1,04 | 0,0  |
|     | 3,15 | 0,52  | 0,0  |
|     |      | 3,65  | 0,0  |
|     |      |       | 3,75 |

Potentialenergieverteilung (nur Diagonalelemente; spaltenweise):

|          | $\nu_4$ | $\nu_5$ | $\nu_6$ | $\nu_7$ |
|----------|---------|---------|---------|---------|
| $S_4(t)$ | 0,5027  | 0,0163  | 0,5449  | 0,0073  |
| $S_5(b)$ | 0,0036  | 1,0305  | 0,0018  | 0,0022  |
| $S_6(b)$ | 0,2922  | 0,0393  | 0,7406  | 0,0013  |
| $S_7(c)$ | 0,0013  | 0,0020  | 0,0054  | 0,9914  |

## 3. $Mo_6O_{19}^{2-}$

F-Matrix der Abschlußrechnung:

|     |      |       |     |
|-----|------|-------|-----|
| 7,1 | -0,5 | -0,87 | 0,0 |
|     | 3,9  | 0,7   | 0,0 |
|     |      | 4,3   | 0,0 |
|     |      |       | 3,3 |

Potentialenergieverteilung (nur Diagonalelemente; spaltenweise):

|          | $\nu_4$ | $\nu_5$ | $\nu_6$ | $\nu_7$ |
|----------|---------|---------|---------|---------|
| $S_4(t)$ | 0,8357  | 0,0314  | 0,1722  | 0,0147  |
| $S_5(b)$ | 0,0026  | 1,0446  | 0,0066  | 0,0063  |
| $S_6(b)$ | 0,0626  | 0,0589  | 0,9235  | 0,0016  |
| $S_7(c)$ | 0,0065  | 0,0055  | 0,0065  | 0,9815  |

4.  $W_6 O_{19}^{2-}$

F-Matrix der Abschlußrechnung:

|     |      |       |     |
|-----|------|-------|-----|
| 7,9 | -0,5 | -0,87 | 0,0 |
|     | 4,15 | 0,7   | 0,0 |
|     |      | 4,55  | 0,0 |
|     |      |       | 3,9 |

Potentialenergieverteilung (nur Diagonalelemente; spaltenweise):

|          | $\nu_4$ | $\nu_5$ | $\nu_6$ | $\nu_7$ |
|----------|---------|---------|---------|---------|
| $S_4(t)$ | 0,8107  | 0,0333  | 0,1971  | 0,0047  |
| $S_5(b)$ | 0,0037  | 1,0424  | 0,0041  | 0,0018  |
| $S_6(b)$ | 0,0846  | 0,0491  | 0,9066  | 0,0005  |
| $S_7(c)$ | 0,0019  | 0,0017  | 0,0022  | 0,9942  |

Aus den F-Matrizen in  $E_g$  kann man folgende Gleichungen für Kraftkonstanten der Brückenbindungen b entnehmen:

|                                               | $Nb_6 O_{19}^{8-}$ | $Ta_6 O_{19}^{8-}$ | $Mo_6 O_{19}^{2-}$ | $W_6 O_{19}^{2-}$ |
|-----------------------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|
| $F_{2'2} = f_b - f_{bb} + f_{bb'} + f_{bb}^0$ | 3,6                | 3,15               | 3,9                | 4,15              |
| $F_{2'3} = \sqrt{3} f_{bb}$                   | 0,5                | 0,52               | 0,7                | 0,7               |
| $F_{3'3} = f_b + f_{bb} + f_{bb'} - f_{bb}^0$ | 3,7                | 3,65               | 4,3                | 4,55              |

Zusammen mit den Elementen  $F_{23}$  und  $F_{33}$  der F-Matrix in  $F_{lu}$

|                                  | $Nb_6 O_{19}^{8-}$ | $Ta_6 O_{19}^{8-}$ | $Mo_6 O_{19}^{2-}$ | $W_6 O_{19}^{2-}$ |
|----------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|
| $F_{23}(F_{lu}) = f_{bb}^o$      | 0,2                | 0,05               | 0,2                | 0,2               |
| $F_{33}(F_{lu}) = f_b - f_{bb'}$ | 2,35               | 2,4                | 2,9                | 3,05              |

hat man genügend voneinander unabhängige Bestimmungsgleichungen, um die Valenzkraftkonstanten  $f_b$  sowie die Wechselwirkungskraftkonstanten  $f_{bb}$ ,  $f_{bb'}$  und  $f_{bb}^o$  auszurechnen:

|            | $Nb_6 O_{19}^{8-}$ | $Ta_6 O_{19}^{8-}$ | $Mo_6 O_{19}^{2-}$ | $W_6 O_{19}^{2-}$ |
|------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|
| $f_b$      | 3,0                | 2,9                | 3,5                | 3,7 [mdyn/Å]      |
| $f_{bb}$   | 0,25               | 0,3                | 0,4                | 0,4               |
| $f_{bb'}$  | 0,65               | 0,5                | 0,6                | 0,65              |
| $f_{bb}^o$ | 0,2                | 0,05               | 0,2                | 0,2               |

Eine Zusammenstellung sämtlicher berechneten und beobachteten Wellenzahlen zeigt Tabelle 23. Die Übereinstimmung ist in allen Rassen befriedigend. Eine weitere Verbesserung ist wenig sinnvoll, da die verwendete Potentialfunktion nur eine Näherung darstellt.

Eine Übersicht über alle ermittelten Kraftkonstanten gibt Tabelle 24.

TABELLE 23 Berechnete und beobachtete Wellenzahlen [ $\text{cm}^{-1}$ ]  
Zuordnung

|                     | $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ |                             | $\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{8-}$ |                             | $\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}$ |                             | $\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$ |                             |
|---------------------|---------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|-----------------------------|
|                     | $\tilde{\nu}_{\text{ber}}$      | $\tilde{\nu}_{\text{beob}}$ | $\tilde{\nu}_{\text{ber}}$      | $\tilde{\nu}_{\text{beob}}$ | $\tilde{\nu}_{\text{ber}}$      | $\tilde{\nu}_{\text{beob}}$ | $\tilde{\nu}_{\text{ber}}$     | $\tilde{\nu}_{\text{beob}}$ |
| $\nu_1 (A_{1g})$    | 888                             | 896                         | 873                             | 871                         | 979                             | 980                         | 993                            | 992                         |
| $\nu_{12} (F_{1u})$ | 858                             | 858                         | 852                             | 844                         | 960                             | 957                         | 979                            | 977                         |
| $\nu_4 (E_g)$       | 853                             | 842                         | 843                             | 835                         | 954                             | 951                         | 976                            | 968                         |
| $\nu_6 (E_g)$       | 719                             | 730                         | 678                             | 720                         | 799                             | 809                         | 813                            | 836                         |
| $\nu_{13} (F_{1u})$ | 715                             | 710                         | 696                             | 690                         | 796                             | 798                         | 811                            | 812                         |
| $\nu_8 (F_{2g})$    | 546                             | 532                         | 524                             | 519                         | 645                             | -                           | 622                            | 658                         |
| $\nu_{14} (F_{1u})$ | 531                             | 530                         | 532                             | 540                         | 609                             | 602                         | 596                            | 586                         |
| $\nu_2 (A_{1g})$    | 511                             | (505)                       | 479                             | 470                         | 558                             | 580                         | 567                            | 557                         |
| $\nu_5 (E_g)$       | 456                             | 463                         | 430                             | 403                         | 474                             | -                           | 489                            | 501                         |
| $\nu_{15} (F_{1u})$ | 410                             | 411                         | 400                             | 400                         | 437                             | 438                         | 444                            | 444                         |
| $\nu_{16} (F_{1u})$ | 310                             | 312                         | 333                             | 334                         | 349                             | 356                         | 362                            | 369                         |
| $\nu_9 (F_{2g})$    | 283                             | (283)*                      | 276                             | 275                         | 315                             | -                           | 319                            | -                           |
| $\nu_3 (A_{1g})$    | 272                             | 283*                        | 211                             | 218*                        | 264                             | 278                         | 220                            | 230                         |
| $\nu_{17} (F_{1u})$ | 238                             | 234                         | 223                             | 222                         | 231                             | 220                         | 224                            | 226                         |
| $\nu_{11} (F_{2g})$ | 213                             | 210                         | 176                             | 175                         | 182                             | 168                         | 216                            | 215                         |
| $\nu_7 (E_g)$       | 225                             | 225                         | 209                             | 218*                        | 219                             | 197                         | 180                            | 178                         |
| $\nu_{18} (F_{1u})$ | 194                             | 195                         | 174                             | 174                         | 186                             | 192                         | 177                            | 174                         |
| $\nu_{10} (F_{2g})$ | 100                             | (100)                       | 83                              | -                           | 119                             | 125                         | 110                            | 122                         |

\* Zufällige Entartungen

TABELLE 24 Zusammenstellung aller berechneten Kraftkonstanten

|                                 | $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ | $\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{8-}$ | $\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}$ | $\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$ |
|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| $f_t$                           | 5,7                             | 5,7                             | 7,3                             | 8,1                            |
| $f_b$                           | 3,0                             | 2,9                             | 3,5                             | 3,7                            |
| $f_c$                           | 0,73                            | 0,72                            | 0,83                            | 0,89                           |
| $f_\delta$                      | 0,36                            | 0,48                            | 0,50                            | 0,55                           |
| $f_\gamma$                      | 0,14                            | 0,12                            | 0,04                            | 0,09                           |
| $f_\beta - f_{\beta\beta'}$     | 0,17                            | 0,18                            | 0,19                            | 0,25                           |
| $f_{tt}$                        | 0,15                            | 0,20                            | 0,10                            | 0,10                           |
| $f_{tb}$                        | 0,50                            | 0,60                            | 0,50                            | 0,50                           |
| $f_{bb}$                        | 0,25                            | 0,30                            | 0,40                            | 0,40                           |
| $f_{bb'}$                       | 0,65                            | 0,50                            | 0,60                            | 0,65                           |
| $f_{bb}^0$                      | 0,20                            | 0,05                            | 0,20                            | 0,20                           |
| $f_{b\theta} - f_{b\theta'}$    | 0,15                            | 0,10                            | 0,10                            | 0,10                           |
| $f_{\beta\beta}^{\text{cis}}$   | -0,046                          | -0,036                          | -0,035                          | -0,045                         |
| $f_{\beta\beta}^{\text{trans}}$ | 0,025                           | 0,035                           | 0,065                           | 0,095                          |

Alle Kraftkonstanten in mdyn/Å. Die Deformationskraftkonstanten sowie  $f_{b\theta} - f_{b\theta'}$  und  $f_{\beta\beta}$  sind jeweils auf den Abstand Metall-Brückensauerstoff normiert.

## 5. Diskussion der Ergebnisse

Die in Abschnitt 4.3.3 aufgrund von Spektrenvergleichen und von Überlegungen bezüglich der Energie der einzelnen Schwingungen getroffene Zuordnung wird durch die Rechnung vollauf bestätigt. Mit Hilfe von nur 14 Potentialkonstanten, deren physikalischer Sinn leicht einzusehen ist, gelingt es, die beobachteten Frequenzen in guter Näherung zu berechnen. Darüber hinaus werden Zahlenwerte für in den Ramanspektren nicht erkennbare Banden erhalten:

1.  $\nu_2(A_{1g})$ ; eine Bande für diese Schwingung ist im Spektrum des Niobats nicht aufzufinden. Berechnet wurden für die Schwingung  $511\text{ cm}^{-1}$ , d. h. im Spektrum wird die Schwingung  $\nu_2$  durch die Bande bei  $532\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_8$ ) verdeckt. Möglicherweise ist die schwache Schulter bei  $505\text{ cm}^{-1}$  ein Anzeichen für  $\nu_2$  in  $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ .
2.  $\nu_6(E_g)$ ; die zugehörige Bande fehlt im Spektrum des Molybdats. Berechnet wurden  $474\text{ cm}^{-1}$ .
3.  $\nu_7(E_g)$ ; die Rechnung ergab im Fall des  $\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{8-}$  für  $\nu_7$  mit  $209\text{ cm}^{-1}$  eine zufällige Entartung mit  $\nu_3(A_{1g})$ , wofür  $211\text{ cm}^{-1}$  berechnet wurden. Man kann annehmen, daß beide Schwingungen im Spektrum des  $\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{8-}$  durch die Bande bei  $218\text{ cm}^{-1}$  angezeigt werden.
4.  $\nu_8(F_{2g})$ ; die zugehörige Bande ist im Spektrum des Molybdats nicht zu erkennen. Die Rechnung ergab  $645\text{ cm}^{-1}$ .
5.  $\nu_9(F_{2g})$ ; diese Schwingung wird im Spektrum des Tantalats als schwache Bande bei  $275\text{ cm}^{-1}$  registriert, im Spektrum des  $\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}$  und  $\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$  ist sie zur Beobachtung vermutlich zu schwach. Im Fall des  $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$  konnte für  $\nu_9$  zunächst keine Zuordnung getroffen werden, jedoch weist die Rechnung wieder auf eine Entartung mit  $\nu_3(A_{1g})$  hin (berechnet:  $\nu_3 = 272\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_9 = 283\text{ cm}^{-1}$ ). Die Niobat-

bande bei  $283\text{ cm}^{-1}$  kann daher beiden Schwingungen zugeschrieben werden.

6.  $\nu_{10}(\text{F}_{2g})$ ; das Ergebnis der Rechnung für  $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$  ( $100\text{ cm}^{-1}$ ) bestätigte die im Spektrum an dieser Stelle nur sehr schwach angedeutete Ramanbande. Für die entsprechende Schwingung des Tantalats wurden  $83\text{ cm}^{-1}$  berechnet. Dieser Bereich ist für eine Beobachtung von Banden jedoch zu dicht an der Erregerlinie.

Die verwendete Potentialfunktion beschreibt die Schwingungsspektren der vorliegenden  $\text{M}_6\text{O}_{19}^{Z-}$ -Polyanionen sehr befriedigend. Die Potentialenergieverteilung in den einzelnen Rassen zeigt, daß mit wenigen Ausnahmen jede Schwingungsfrequenz durch eine Symmetriekoordinate charakterisiert ist und daß der Beitrag der Wechselwirkungskraftkonstanten zur Potentialenergie gering ist.

Die erhaltenen Kraftkonstanten (Tabelle 24) einschließlich der Deformations- und Wechselwirkungskonstanten entsprechen völlig denen in anderen Übergangsmetall-Sauerstoffverbindungen (6). Die Valenzkraftkonstanten der endständigen (t), verbrückenden (b) und zentralen Metallsauerstoffbindungen (c) verhalten sich ungefähr wie 8 : 4 : 1. Da das Verhältnis der Kraftkonstanten im allgemeinen dem Verhältnis der Bindungsordnungen entspricht, kann man annehmen, daß die terminalen Bindungen weitgehend Doppelbindungs- und die verbrückenden Bindungen Einfachbindungscharakter haben. Der kleine Wert für  $f_c = 0,72$  bis  $0,89\text{ mdyn/\AA}$ , der Kraftkonstante für die Bindung des sechsfach koordinierten zentralen Sauerstoffatoms, weist daraufhin, daß der Sauerstoff durch die Koordination positiviert wird und die Bindung stark ionische Eigenschaften besitzt. Im Vergleich dazu beträgt die Kraftkonstante einer Bindung mit derselben Länge im  $\text{MoO}_3$   $1,6\text{ mdyn/\AA}$  bei dreifacher Koordination des Sauerstoffs (6).

Der Größenunterschied in den Kraftkonstanten der endständigen Bindungen  $f_t$  zwischen  $Nb_6O_{19}^{8-}$  und  $Ta_6O_{19}^{8-}$  einerseits sowie  $Mo_6O_{19}^{2-}$  und  $W_6O_{19}^{2-}$  andererseits hängt hauptsächlich von zwei Faktoren ab. Erstens verstärkt beim Übergang von der V. zur VI. Nebengruppe die Zunahme der effektiven Kernladung  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindungen und zweitens schwächt eine hohe negative Ladung der Anionen wie bei  $Nb_6O_{19}^{8-}$  und  $Ta_6O_{19}^{8-}$  die elektropozitivziehende Wirkung der Metallatome und somit die Bindungsstabilität der M-O-Bindungen. Geht man vom Molybdat zum Wolframat über, so zeigt ein Anstieg der Valenzkraftkonstanten eine Vergrößerung des  $\pi$ -Bindungsanteils beim  $W_6O_{19}^{2-}$  an (4, 6, 39).

Die Deformationskraftkonstante  $f_\theta$ , ebenso Vorzeichen und Größe der Linearkombinationen  $f_{b\theta}-f_{b\theta}$ , und  $f_\beta-f_{\beta\beta}$ , entsprechen den Erwartungen; dagegen ist  $f_\gamma$ , die rücktreibende Kraft der Käfigdeformation, in  $Mo_6O_{19}^{2-}$  und  $W_6O_{19}^{2-}$  relativ klein.

Die Wechselwirkungskonstanten zwischen den Valenzkoordinaten sind abweichend von den Resultaten Spiros und Mitarb.(15) stets positiv wie in allen bisher untersuchten Übergangsmetallverbindungen mit Ausnahme der  $MO_2^{2+}$ -Ionen der Actiniden (39,40). Die Abstufung der Wechselwirkungskonstanten  $f_{bb'} > f_{bb} > f_{bb}^0 > f_{tt}$  entspricht dem Ausmaß der elektronischen Wechselwirkungsmöglichkeiten. Bemerkenswert ist, worauf auch schon Spiro und Mitarb.(15) hingewiesen haben, daß eine positive Wechselwirkungskonstante zwischen zwei benachbarten, durch zwei dazwischenliegende Brückenbindungen getrennte, terminale Metall-Sauerstoffbindungen zur Berechnung der beobachteten Frequenzen notwendig ist. Die Verlängerung einer  $M-O_t$ -Bindung verursacht vermutlich über eine Polarisierung des zentralen Sauerstoffs eine Verkürzung des Gleichgewichtsabstandes der benachbarten  $M-O_t$ -Bindung. Eine ähnliche valenztheoretische Deutung konnte für die Wechselwirkungskraftkonstanten  $f_{\beta\beta}$ ,  $f_{\beta\beta'}$ ,  $f_{\beta\beta}^{cis}$  und  $f_{\beta\beta}^{trans}$  nicht gefunden werden. Zur Berechnung der Frequenzen sind sie

jedoch ebenfalls erforderlich. Das negative Vorzeichen von  $f_{\beta\beta}^{\text{cis}}$  und das positive von  $f_{\beta\beta}^{\text{trans}}$  stimmen mit der Modellvorstellung überein, da die Vergrößerung eines Winkels  $\beta$  eine Vergrößerung des cis-ständigen und eine Verkleinerung des trans-ständigen Winkels am benachbarten Metallatom bedingt.

Die Ergebnisse dieser Arbeit erlauben Rückschlüsse auf die Struktur der untersuchten Verbindungen.

Für das Niobat, Tantalat und Wolframat konnte der röntgenstrukturanalytisch ermittelte oktaedrische Aufbau der Anionen bestätigt werden, da der Normalkoordinatenanalyse  $O_h$ -Punktsymmetrie zugrunde gelegt wurde und sowohl Anzahl als auch Lage der Banden mit dieser Symmetrie übereinstimmen.

Die Metall-Sauerstoffabstände wurden bisher nicht bestimmt und deshalb mußten in die G-Matrix des  $Nb_6O_{19}^{8-}$  und  $Ta_6O_{19}^{8-}$  die entsprechenden M-O-Abstände des  $MnNb_{12}O_{38}^{12-}$  (32) und in die G-Matrizen des  $Mo_6O_{19}^{2-}$  und  $W_6O_{19}^{2-}$  die M-O-Abstände des  $TeMo_6O_{24}^{6-}$  (33) bzw.  $H_2CrMo_6O_{24}^{3-}$  (34) eingesetzt werden (Tabelle 9, Seite 64). Die außerdem für die G-Matrizen erforderlichen Winkel ließen sich mit Hilfe geometrischer Überlegungen ableiten (Abschnitt 4.3.4).

Die berechneten Wellenzahlen und Kraftkonstanten bekräftigen für das Niobat und Wolframat voll und ganz die in Tabelle 9 zusammengestellten Strukturparameter. Im Kraftkonstantensatz des Tantalats weist der kleine Wert von  $f_{bb}^0$  (0,05 gegenüber 0,2 mdyn/Å; vgl. Tabelle 24) auf einen kleineren Winkel  $\alpha$  als  $115^\circ$  hin, da eine Verkleinerung von  $\alpha$  eine Abnahme von  $f_{bb}^0$  bedingt. Gestützt wird diese Annahme außerdem durch die erhöhte Basizität der Brückensauerstoffatome im  $Na_3Ta_6O_{19}$  (8).

Für die Struktur des Hexamolybdates müssen ebenfalls einige Korrekturen gegenüber Tabelle 9 angebracht werden. Im Ramanspektrum dieser Verbindung fällt auf, daß alle Schwin-

gungsbanden, an denen Brückenbindungen beteiligt sind, stark verbreitert sind (bis zu  $80 \text{ cm}^{-1}$  Halbwertsbreite bei  $\nu_2$ ). Zwei dieser Schwingungen -  $\nu_5$  und  $\nu_8$  - fehlen außerdem. Diese Erscheinungen deuten auf eine Erniedrigung der Symmetrie hin, die offenbar mit den Metall-Sauerstoffbrückenbindungen zusammenhängt. Nähere Hinweise geben die Strukturuntersuchungen von Evans (33) und Perloff (34). Demnach sind in den Anionen  $\text{TeMo}_6\text{O}_{24}^{6-}$  und  $\text{H}_6\text{CrMo}_6\text{O}_{24}^{3-}$  einige der von einem Brückensauerstoffatom ausgehenden Bindungen nicht gleich lang. Ihre Länge schwankt zwischen 1,91 und 1,98 Å. Die Unregelmäßigkeiten im Ramanspektrum des  $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_2\text{Mo}_6\text{O}_{19}$  sind vermutlich darauf zurückzuführen, daß auch in dem  $\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}$ -Anion nicht alle M-O<sub>b</sub>-Bindungen gleichwertig sind.

Die Resultate der vorliegenden Normalkoordinatenanalyse sind also ein wesentlicher Beitrag zur Strukturbestimmung der Polyanionen  $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ ,  $\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{8-}$ ,  $\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}$  und  $\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$ . Obwohl bisher relativ wenige Polyanionenstrukturen aufgeklärt sind, erkennt man doch beim Vergleich mit verschiedenen aggregierten Polysäuresystemen gemeinsame Bauprinzipien. Kepert (41) weist daraufhin, daß Hexametallationen wie  $\text{M}_6\text{O}_{19}^{2-}$ , Heptametallationen wie  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  (42) und Oktametallationen wie  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$  (43) Teile eines dekameren Anions - Beispiel  $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$  (44) - darstellen. Sehr wahrscheinlich treten bei den Aggregationsprozessen in wäßriger Lösung noch andere Polyanionen auf, die nach dem gleichen Prinzip aufgebaut sind.

Aufgrund der Ergebnisse dieser Arbeit könnten durch Modellberechnungen und Normalkoordinatenanalysen die Banden der Schwingungsspektren solcher Struktureinheiten (auch noch unbekannter) zugeordnet und Kraftkonstanten ermittelt werden, was zweifellos die Aufklärung der Aggregationsvorgänge in Polysäuresystemen wesentlich fördern würde.

## 6. Experimentelles

Kaliumhexaniobat und Kaliumhexatantalat wurden nach Jander und Ertl (45) durch Zusammenschmelzen von  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  bzw.  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  mit KOH im Silbertiegel dargestellt.  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  wurde mit der vierfachen,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  mit der doppelten Gewichtsmenge KOH verschmolzen. Der Schmelzkuchen wurde in beiden Fällen durch Auflösen in Wasser und Umfällen mit Äthanol aufgearbeitet, wie es Nelson und Tobias (23) für das Tantalat angeben. Das feinverteilte Silber bzw. Silberoxid wurde abzentrifugiert.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung



Tetra-n-butylammonium-hexamolybdat  $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_2\text{Mo}_6\text{O}_{19}$  wurde nach Fuchs und Jahr (12) durch Umsetzung einer angesäuerten wäßrigen Natriummolybdat-Lösung mit Tetra-n-butylammoniumjodid-Lösung erhalten. Umkristallisiert wurde aus Aceton.

Tetra-n-butylammonium-hexawolframat  $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_2\text{W}_6\text{O}_{19}$  wurde durch Verseifung von Wolfram(VI)säure-tetramethylester in Gegenwart von Tetra-n-butylammoniumhydroxid (Lösung in Methanol/Isopropanol) dargestellt (13). Um eine möglichst hohe Ausbeute zu erreichen, wurde die von Jahr, Fuchs und Oberhauser (13) angegebene Wassermenge für die Esterhydrolyse vervierfacht. Aus Aceton kristallisiert das Salz ebenso wie das Molybdat kristallwasserfrei.

### IR- und Ramanspektren

Zur Aufnahme der Lösungs-Ramanspektren für Polarisationsmessungen wurden gesättigte Lösungen des Hexaniobats bzw. -tantalats in Wasser und des Hexamolybdats bzw. -wolframats in Aceton hergestellt. Die Ramanspektren wurden mit einem

Coderg-Spektrometer PH1 (Argon-Ion-Laser, 5145 Å ca. 500 mW) sowie einem Spex-Spektrometer (Krypton-Laser, 5682 Å 60 mW) aufgenommen. Zur Aufnahme der IR-Spektren dienten ein Beckman IR 12 (4000 - 200  $\text{cm}^{-1}$ ) und ein Beckman IR 11 (200 - 33  $\text{cm}^{-1}$ ) Spektrometer sowie ein FS 720 Interferometer (400 - 15  $\text{cm}^{-1}$ ).

## 7. Zusammenfassung

Die Polyanionen  $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$  und  $\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{8-}$  sowie die vor wenigen Jahren entdeckten Hexametallationen  $\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}$  und  $\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$  besitzen gleichartige Strukturen, wie durch Röntgenstrukturuntersuchungen an drei Verbindungen dieser Klasse ( $\text{K}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19}$ ,  $\text{Na}_7\text{H}\text{Nb}_6\text{O}_{19}$  und  $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_2\text{W}_6\text{O}_{19}$ ) belegt wurde. Die Strukturähnlichkeit des Hexamolybdates folgt aus dem analogen Aufbau der Schwingungsspektren. Durch die Röntgenstrukturuntersuchungen waren bisher nur die Metallatomlagen bekannt. Aufgrund der Anordnung der Metallatome, die das Vorhandensein eines zentralen sechsfach koordinierten Sauerstoffatoms fordert, sind in jedem Hexametallation starke Unterschiede bezüglich der Metall-Sauerstoff-Bindungslängen und -Bindungsstärken zu erwarten.

Zur Klärung dieser Verhältnisse wurden jetzt die IR- und Ramanspektren der Verbindungen  $\text{K}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19}$  und  $\text{K}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19}$  sowie  $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_2\text{Mo}_6\text{O}_{19}$  und  $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_2\text{W}_6\text{O}_{19}$  registriert. Mit Hilfe einer Normalkoordinatenanalyse konnten die Metall-Sauerstoffvalenz- und Deformationsschwingungen der Anionen eindeutig zugeordnet und die zugehörigen Kraftkonstanten berechnet werden.

Die Ergebnisse ermöglichen Aussagen über Struktur und Bindungseigenschaften der hexameren Polyanionen. Die Kraftkonstanten der Bindungen Metall - endständiger Sauerstoff, Metall - verbrückender Sauerstoff und Metall - zentraler Sauerstoff verhalten sich wie 8 : 4 : 1. Demnach besitzen die endständigen Metall-Sauerstoffbindungen weitgehend Doppelbindungs- und die verbrückenden Bindungen Einfachbindungscharakter. Die sechs Bindungen von den Metallatomen zum zentralen Sauerstoff haben stark ionische Eigen-

schaften. Der sechsfach koordinierte Sauerstoff bewirkt eine Aufweitung, so daß die Bindungswinkel alle vom Idealwert eines Oktaeders ( $90^\circ$  bzw.  $180^\circ$ ) abweichen. Die Verbreiterung von Valenzschwingungsbanden der Metall-Sauerstoffbrückenbindungen im Hexamolybdat zeigt, daß im  $\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}$  noch zusätzliche Verzerrungen auftreten.

## 8. Literaturverzeichnis

- 1) Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Syst. Nr. 52  
Chrom, Teil B, 8. Auflage, Weinheim/Bergstr. 1962
- 2) A. Bystrom und K.-A. Wilhelmi, Acta chem. Scand. 4,  
1131 (1950)
- 3) S. Block, Nature (London) 186, 540 (1960)
- 4) G. Lange, H. Hahn und K. Dehnicke, Z. Naturforsch. 24b,  
1498 (1969)
- 5) W. Bollmann, Staatsexamensarbeit, Münster 1970
- 6) R. Mattes, Habilitationsschrift, Münster 1970
- 7) P. Rabette und D. Olivier, Rev. Chim. Min. 7, 181 (1970)
- 8) M. Muller, Rev. Chim. Min. 7, 359 (1970)
- 9) R. Mattes, Z. anorg. allg. Chem. 382, 163 (1971)
- 10) I. Lindquist und B. Aronsson, Ark. Kemi 7, 49 (1955)
- 11) I. Lindquist, Ark. Kemi 5, 247 (1953)
- 12) J. Fuchs und K. F. Jahr, Z. Naturforsch. 23b, 1380 (1968)
- 13) K. F. Jahr, J. Fuchs und R. Oberhauser, Chem. Ber. 101,  
477 (1968)
- 14) G. Henning und A. Hüllen, Z. Kristallogr. 130, 162 (1969)
- 15) F. J. Farrel, V. A. Maroni und T. G. Spiro, Inorg. Chem.  
8, 2638 (1969)
- 16) R. S. Tobias, Canad. J. Chem. 43, 1222 (1965)
- 17) J. Aveston und J. S. Johnson, Inorg. Chem. 3, 1051 (1964)
- 18) G. M. Barrow, Introduction to Molecular Spectroscopy,  
London 1962
- 19) K. Mathiak und P. Stingl, Gruppentheorie, Braunschweig  
1968

- 20) E. B. Wilson, J. C. Decius, P. C. Cross, Molecular Vibrations, New York, Toronto, London 1955
- 21) H. H. Jaffe und M. Orchin, Symmetrie in der Chemie, Heidelberg 1967
- 22) W. H. Nelson und R. S. Tobias, Canad. J. Chem. 42, 731 (1964)
- 23) W. H. Nelson und R. S. Tobias, Inorg. Chem. 2, 985 (1963)
- 24) W. H. Nelson und R. S. Tobias, Inorg. Chem. 3, 653 (1964)
- 25) G. Neumann, Acta chem. Scand. 18, 278 (1964)
- 26) G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure, Band II, Princeton N. J. 1945
- 27) V. A. Maroni und T. G. Spiro, Inorg. Chem. 7, 187 (1968)
- 28) G. Lundgren, Ark. Kemi 5, 349 (1953)
- 29) H. Stammreich, D. Bassi, O. Sala und H. Siebert, Spectrochim. Acta 13, 192 (1958)
- 30) W. P. Griffith und T. D. Wickins, J. chem. Soc. Sect. A 1968, 400
- 31) H. Siebert, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie, Berlin, Heidelberg, New York 1966
- 32) C. M. Flynn und G. D. Stucky, Inorg. Chem. 8, 335 (1969)
- 33) H. T. Evans, J. Amer. chem. Soc. 90, 3275 (1968)
- 34) A. Perloff, Inorg. Chem. 9, 2228 (1970)
- 35) K. Nakamoto, Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, London, New York 1962
- 36) H. J. Becher und K. Ballein, Z. physik. Chemie 54, 304 (1967)
- 37) H. J. Becher, Fortschr. chem. Forsch. 10, 156 (1968)
- 38) W. E. Klee, Z. anorg. allg. Chem. 370, 1 (1969)

- 39) F. A. Cotton und R. M. Wing, Inorg. Chem. 4, 867 (1967)
- 40) J. I. Bullock, J. chem. Soc. Sect. A 1964, 781
- 41) D. L. Kepert, Inorg. Chem. 8, 1556 (1969)
- 42) I. Lindquist, Ark. Kemi 2, 325 (1950)
- 43) I. Lindquist, Ark. Kemi 2, 349 (1950)
- 44) H. T. Evans, jr., A. G. Swallow, W. H. Barnes,  
J. Amer. chem. Soc. 86, 4209 (1964)
- 45) G. Jander und D. Ertl, J. inorg. nuclear Chem.  
3, 139 (1956); 14, 77 (1960)

Diese Arbeit wurde im Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin unter der Leitung von Herrn Professor Dr. J. Fuchs angefertigt.

An dieser Stelle möchte ich meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. J. Fuchs, für die Stellung des interessanten Themas und für die jederzeit gewährte Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit herzlichst danken.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Priv.-Doz. Dr. R. Mattes für wertvolle Anregungen und Diskussionen sowie für die Überlassung der Rechenprogramme.



## Lebenslauf

Am 8. Dezember 1938 wurde ich als Sohn des Reichsbankangestellten Hugo Bierbüse und seiner Ehefrau Erika geb. Hillerkus in Iserlohn geboren. Im September 1944 wurde ich eingeschult und besuchte ab Ostern 1949 bis Weihnachten 1950 das Märkische Gymnasium zu Iserlohn und anschließend das Mathematisch-naturwissenschaftliche Gymnasium zu Hohenlimburg.

Am 14. März 1958 bestand ich die Reifeprüfung und begann mit dem Studium der Naturwissenschaften an der Universität des Saarlandes in Saarbrücken. Zu Beginn des Wintersemesters 1962/63 legte ich dort die Diplom-Vorprüfung in Chemie ab und setzte im Sommersemester 1963 mein Chemiestudium an der Freien Universität Berlin fort.

Am 15. Dezember 1967 bestand ich den mündlichen Teil der Diplomprüfung in Chemie und fertigte anschließend meine Diplomarbeit „Über die Darstellung von  $\Delta^3$ -Imidazolin-2-thion-3-oxiden und ihre Eigenschaften“ im Institut für Organische Chemie der Freien Universität unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. W. Broser an. Am 13. März 1969 beendete ich die Diplomarbeit und begann im April 1969 mit den Arbeiten für die vorliegende Dissertation.

Nach meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Teilzeitassistent wurde ich im April 1970 im Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin zum planmäßigen wissenschaftlichen Assistenten ernannt.

Am 8. Dezember 1935 wurde ich als Sohn des Betriebsingenieurs  
 Alfred Hugo Bierschke und seiner Ehefrau Elise geb.  
 Hilpert in Lützen geboren. Im September 1944 wurde  
 ich eingeschult und besuchte ab Oktober 1949 die Volkshochschule  
 1950 das Moskauer Gymnasium für Jungen und anschließend  
 das Kaiserlich-technisch-naturwissenschaftliche Gymnasium zu Berlin.  
 Im Jahr 1958 bestand ich die Reifeprüfung und begann  
 mit dem Studium der Naturwissenschaften an der Universität  
 des Saarlandes in Saarbrücken. Im Beginn des Wintersemesters  
 1959/60 legte ich dort die Physik-Vorprüfung in Chemie ab  
 und wurde im Sommersemester 1961 mein Chemiestudium an der  
 Freien Universität Berlin fort.  
 Am 15. Dezember 1961 bestand ich den mündlichen Teil der  
 Diplomprüfung in Chemie und fertigte anschließend meine  
 Diplomarbeit über die Darstellung von 2-Indolcarbinol-  
 3-oxiden und ihre Eigenschaften an. Im Institut für  
 Organische Chemie der Freien Universität unter der Leitung  
 von Herrn Prof. Dr. W. Bartsch an, am 17. März 1962 wurde  
 ich als Diplom-Ingenieur und begann im April 1962 mit dem  
 Arbeiten für die vorliegende Dissertation.  
 Nach meiner Tätigkeit als wissenschaftlichen Assistent  
 wurde ich im April 1969 in Lützen für  
 akademische Zwecke der Freien Universität Berlin zum  
 Dr. phil. promoviert und wurde zum Dr. phil. ernannt.

Druck:

Der Präsident der Freien Universität Berlin  
 - Universitätsdruckerei -

1 Berlin 41, Kelchstraße 31



